



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 916 335 A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
19.05.1999 Patentblatt 1999/20

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: A61K 7/42

(21) Anmeldenummer: 98114967.7

(22) Anmelddatum: 10.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

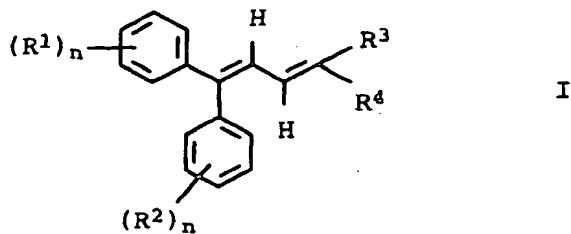
(30) Priorität: 13.08.1997 DE 19735093  
22.10.1997 DE 19746654  
15.12.1997 DE 19755649

(71) Anmelder:  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Habeck, Thorsten, Dr.  
67149 Meckenheim (DE)  
• Haremza, Sylke, Dr.  
69151 Neckargemünd (DE)  
• Schehlmann, Volker, Dr.  
67354 Römerberg (DE)  
• Westenfelder, Horst  
67435 Neustadt (DE)  
• Wünsch, Thomas, Dr.  
67346 Speyer (DE)  
• Drögemüller, Michael, Dr.  
68167 Mannheim (DE)  
• Bomm, Volker, Dr.  
66539 Neunkirchen (DE)

(54) Photostabile UV-Filter enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen

(57) Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,



in der die Variablen die in der Beschreibung erläuterte Bedeutung haben, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

EP 0 916 335 A2

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschliche Haare gegen UV-Strahlung, speziell im Bereich von 320 bis 400 nm.

[0002] Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzten Lichtschutzmittel haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzmittel aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen verhindert werden.

[0003] Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280 bis 320 nm) und an UV-A-Strahlung (> 320 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluß auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar. Dementsprechend bietet die Industrie eine größere Zahl von Substanzen an, welche die UV-B-Strahlung absorbieren und damit den Sonnenbrand verhindern.

[0004] Nun haben dermatologische Untersuchungen gezeigt, daß auch die UV-A-Strahlung durchaus Hautschädigungen und Allergien hervorrufen kann, indem beispielsweise das Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d.h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, daß offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden. All diese Erkenntnisse lassen daher die Entwicklung effizienter Filtersubstanzen für den UV-A-Bereich notwendig erscheinen.

[0005] Es besteht ein wachsender Bedarf an Lichtschutzmitteln für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die vor allem als UV-A-Filter dienen können und deren Absorptionsmaxima deshalb im Bereich von ca. 320 bis 380 nm liegen sollten. Um mit einer möglichst geringen Einsatzmenge die gewünschte Wirkung zu erzielen, sollten derartige Lichtschutzmittel zusätzlich eine hoch spezifische Extinktion aufweisen. Außerdem müssen Lichtschutzmittel für kosmetische Präparate noch eine Vielzahl weiterer Anforderungen erfüllen, beispielsweise gute Löslichkeit in kosmetischen Ölen, hohe Stabilität der mit ihnen hergestellten Emulsionen, toxikologische Unbedenklichkeit sowie geringen Eigengeruch und geringe Eigenfärbung.

[0006] Eine weitere Anforderung, der Lichtschutzmittel genügen müssen, ist eine ausreichende Photostabilität. Dies ist aber mit den bisher verfügbaren UV-A absorbierenden Lichtschutzmitteln nicht oder nur unzureichend gewährleistet.

[0007] In der französischen Patentschrift Nr. 2 440 933 wird das 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan als UV-A-Filter beschrieben. Es wird vorgeschlagen, diesen speziellen UV-A-Filter, der von der Firma GIVAUDAN unter der Bezeichnung "PAR-SOL 1789" verkauft wird, mit verschiedenen UV-B-Filttern zu kombinieren, um die gesamten UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 280 bis 380 nm zu absorbieren.

[0008] Dieser UV-A-Filter ist jedoch, wenn er allein oder in Kombination mit UV-B-Filttern verwendet wird, photochemisch nicht beständig genug, um einen anhaltenden Schutz der Haut während eines längeren Sonnenbades zu gewährleisten, was wiederholte Anwendungen in regelmäßigen und kurzen Abständen erfordert, wenn man einen wirksamen Schutz der Haut gegen die gesamten UV-Strahlen erzielen möchte.

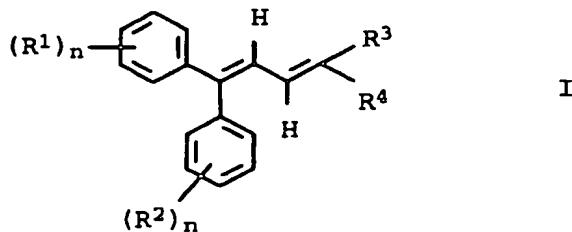
[0009] Deshalb sollen gemäß EP-A-0 514 491 die nicht ausreichend photostabilen UV-A-Filter durch den Zusatz von 2-Cyan-3,3-diphenylacrylsäureestern stabilisiert werden, die selbst im UV-B-Bereich als Filter dienen.

[0010] Weiterhin wurde gemäß EP-A-0 251 398 schon vorgeschlagen, UV-A- und UV-B-Strahlung absorbierende Chromophore durch ein Bindeglied in einem Molekül zu vereinen. Dies hat den Nachteil, daß einerseits keine freie Kombination von UV-A- und UV-B-Filttern in der kosmetischen Zubereitung mehr möglich ist und daß Schwierigkeiten bei der chemischen Verknüpfung der Chromophore nur bestimmte Kombinationen zulassen.

[0011] US 4,950,467 beschreibt die Verwendung von 2,4-Pentadiensäurederivaten als UV-Absorber in kosmetischen Präparaten. Die in dieser Patentschrift bevorzugt genannten Monoaryl-substituierten Verbindungen haben ebenfalls den Nachteil, daß sie nicht genügend photostabil sind.

[0012] Es bestand daher die Aufgabe, Lichtschutzmittel für kosmetische und pharmazeutische Zwecke vorzuschlagen, die im UV-A-Bereich mit hoher Extinktion absorbieren, die photostabil sind, eine geringe Eigenfarbe d.h. eine scharfe Bandenstruktur aufweisen und je nach Substituent in Öl oder Wasser löslich sind.

[0013] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert.

wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R<sup>3</sup> Wasserstoff, COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, O=S(-R<sup>5</sup>)=O, O=S(-OR<sup>5</sup>)=O, R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>8</sup>)=O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, O=S(-R<sup>6</sup>)=O, O=S(-OR<sup>6</sup>)=O, R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>8</sup>)=O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

R<sup>5</sup> bis R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,

n 1 bis 3,

wobei die Variablen R<sup>3</sup> bis R<sup>8</sup> untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

[0014] Als Alkylreste R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> seien verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

[0015] Als Alkenylreste R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> seien verzweigte oder unverzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylketten, bevorzugt Vinyl, Propenyl, Isopropenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 2-Methyl-1-but enyl, 2-Methyl-2-but enyl, 3-Methyl-1-but enyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 1-Heptenyl, 2-Heptenyl, 1-Octenyl oder 2-Octenyl genannt.

[0016] Als Cycloalkylreste seien für R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> bevorzugt verzweigte oder unverzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkylketten wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclopropyl, 1-Ethylcyclopropyl, 1-Propylcyclopropyl, 1-Butylcyclopropyl, 1-Pentylcyclopropyl, 1-Methyl-1-Butylcyclopropyl, 1,2-Dimethylcyclopropyl, 1-Methyl-2-Ethylcyclopropyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl genannt.

[0017] Als Cycloalkenylreste seien für R<sup>1</sup> bis R<sup>8</sup> bevorzugt verzweigte oder unverzweigte, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenylketten mit einer oder mehreren Doppelbindungen wie Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3-Cyclohexadienyl, 1,4-Cyclohexadienyl, Cycloheptenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, 1,5-Cyclooctadienyl, Cyclooctatetraenyl, Cyclononenyl oder Cyclodeceny genannt.

[0018] Die Cycloalkenyl- und Cycloalkylreste können ggf. mit einem oder mehreren, z.B. 1 bis 3 Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein oder 1 bis 3 Heteroatome wie Schwefel, Stickstoff, dessen freie Valenzen durch Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl abgesättigt sein können oder Sauerstoff im Ring enthalten.

5 [0019] Als Bicycloalkyl- oder Bicycloalkenylreste seien für R<sup>3</sup> bis R<sup>8</sup> gesättigte oder ungesättigte C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> bicyclische Ringsysteme, insbesondere bicyclische Terpene wie Pinan-, Pinen-, Bornan-, Campherderivate oder auch Adamantan genannt.

[0020] Als Alkoxyreste für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> kommen solche mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 C-Atomen in Betracht.

10 [0021] Beispielsweise sind zu nennen:

|    |                          |                      |
|----|--------------------------|----------------------|
| 15 | Methoxy-                 | Ethoxy-              |
|    | Isopropoxy-              | n-Propoxy-           |
| 20 | 1-Methylpropoxy-         | n-Butoxy-            |
|    | n-Pentoxo-               | 2-Methylpropoxy-     |
| 25 | 3-Methylbutoxy-          | 1,1-Dimethylpropoxy- |
|    | 2,2-Dimethylpropoxy-     | Hexoxy-              |
|    | 1-Methyl-1-ethylpropoxy- | Heptoxy-             |
|    | Octoxy-                  | 2-Ethylhexoxy-       |

[0022] Alkoxykarbonylreste für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind z.B. Ester, die die oben genannten Alkoxyreste oder Reste von höheren Alkoholen z.B. mit bis zu 20 C-Atomen, wie iso-C<sub>15</sub>-Alkohol, enthalten.

[0023] Als Mono- oder Dialkylaminoreste für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> kommen solche in Betracht, die Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, Isopropyl-, 1-Methylpropyl-, n-Pentyl-, 3-Methylbutyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Methyl-1-ethylpropyl- und Octyl.

[0024] Unter Aryl sind aromatische Ringe oder Ringsysteme mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu verstehen, beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, die ggf. mit einem oder mehreren Resten wie Halogen z.B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein können. Bevorzugt sind ggf. substituiertes Phenyl, Methoxyphenyl und Naphthyl.

[0025] Heteroaryl-Reste sind vorteilhafterweise einfache oder kondensierte aromatische Ringsysteme mit einem oder mehreren heteroaromatischen 3- bis 7-gliedrigen Ringen. Als Heteroatome können ein oder mehrere Stickstoff-, Schwefel- und/oder Sauerstoffatome im Ring oder Ringsystem enthalten sein.

[0026] Hydrophile d.h. die Wasserlöslichkeit der Verbindungen der Formel I ermöglichte Reste für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind z.B. Carboxy- und Sulfoxyreste und insbesondere deren Salze mit beliebigen physiologisch verträglichen Kationen, wie die Alkalialze oder wie die Trialkylammoniumsalze, wie Tri-(hydroxalkyl)-ammoniumsalze oder die 2-Methylpropan-1-ol-2-ammoniumsalze. Ferner kommen Ammonium-, insbesondere Alkylammoniumreste mit beliebigen physiologisch verträglichen Anionen in Betracht.

[0027] Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der

45 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

50 R<sup>3</sup> Wasserstoff, COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

55 R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl,

Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert.

n 1 bis 3

5 bedeutet.

[0028] Als C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste seien für R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 2-Ethylhexyl genannt.

[0029] Als Cycloalkylreste seien für R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> besonders bevorzugt verzweigtes oder unverzweigtes Cyclopentyl und Cyclohexyl genannt.

[0030] Als Mono- oder Dialkylaminoreste kommen für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 2-Ethylhexyl in Betracht.

[0031] Als Bicycloalkylreste seien für R<sup>3</sup> bis R<sup>6</sup> besondere bevorzugt Campherderivate genannt.

[0032] Die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können jeweils in ortho, meta und/oder para Position am Aromaten gebunden sein. Im Falle von disubstituierten Aromaten (n = 2) können R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in ortho/para oder meta/para Position vorliegen. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I mit n = 1, in denen R<sup>1</sup> gleich R<sup>2</sup> ist und beide Reste in der para-Position vorliegen.

[0033] Besonders bevorzugt ist weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel I, in der R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> nicht H, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, sein darf, wenn R<sup>4</sup> bzw. R<sup>3</sup> COOR<sup>5</sup> oder COOR<sup>6</sup> bedeutet.

[0034] Ganz besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R<sup>3</sup> Wasserstoff, COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl;

R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, wobei R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> nicht COOR<sup>5</sup> oder COOR<sup>6</sup> sein darf, wenn R<sup>4</sup> CN bzw. R<sup>3</sup> Wasserstoff oder CN ist;

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

n 1 bis 3

bedeutet.

[0035] Weiterhin weisen Verbindungen der Formel I (n = 1) besondere photostabile Eigenschaften aus, bei denen die Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> in der in Tabelle 1 genannten Kombination vorliegen:

45

50

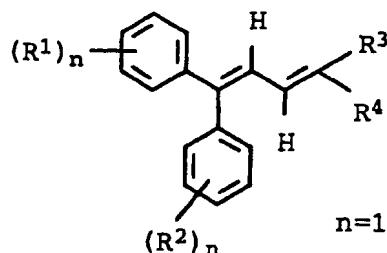
55

Tabelle 1:

5

10

15



20

25

30

35

40

45

| R <sup>1</sup>                         | R <sup>2</sup>                         | Position | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup>                   |
|--|--|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| H                                      | H                                      |          | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
| H                                      | H                                      |          | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| H                                      | H                                      |          | H                                | CN                               |
| H                                      | H                                      |          | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
| H                                      | H                                      |          | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |
| H                                      | H                                      |          | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |
| H                                      | H                                      |          | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
| H                                      | H                                      |          | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
| H                                      | H                                      |          | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| H                                      | H                                      |          | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
| H                                      | H                                      |          | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| H                                      | H                                      |          | CN                               | CN                               |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | para     | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | ortho    | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | meta     | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | para     | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | ortho    | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | meta     | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | para     | H                                | CN                               |

50

55

| R <sup>1</sup>                         | R <sup>2</sup>                         | Position | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup>                   |
|--|--|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | ortho    | H                                | CN                               |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | meta     | H                                | CN                               |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | para     | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | ortho    | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | meta     | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | para     | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | ortho    | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | meta     | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | para     | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | ortho    | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | meta     | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | para     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | ortho    | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | meta     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | para     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | ortho    | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | meta     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | para     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | ortho    | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | meta     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | para     | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | ortho    | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | meta     | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | para     | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | ortho    | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | meta     | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | para     | CN                               | CN                               |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | ortho    | CN                               | CN                               |
| C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | C <sub>1</sub> -C <sub>8</sub> -Alkoxy | meta     | CN                               | CN                               |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | para     | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | ortho    | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | meta     | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | para     | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | ortho    | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | meta     | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | para     | H                                | CN                               |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | ortho    | H                                | CN                               |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | meta     | H                                | CN                               |
|  | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | para     | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |

EP 0 916 335 A2

| R <sup>1</sup>                         | R <sup>2</sup>                         | Position | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup>                   |
|--|--|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | ortho    | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | meta     | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | para     | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | ortho    | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | meta     | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | para     | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | ortho    | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | meta     | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | para     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | ortho    | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | meta     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | para     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | ortho    | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | meta     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | para     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | ortho    | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | meta     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | para     | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | ortho    | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | meta     | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | para     | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | ortho    | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | meta     | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | para     | CN                               | CN                               |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | ortho    | CN                               | CN                               |
| C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | C <sub>1</sub> -C <sub>12</sub> -Alkyl | meta     | CN                               | CN                               |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | para     | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | ortho    | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | meta     | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | para     | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | ortho    | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | meta     | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | para     | H                                | CN                               |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | ortho    | H                                | CN                               |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | meta     | H                                | CN                               |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | para     | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | ortho    | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | meta     | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
| Carboxylat                             | Carboxylat                             | para     | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |

| R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | Position   | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup>                   |                                  |
|----------------|----------------|------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 5              | Carboxylat     | Carboxylat | ortho                            | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |
| Carboxylat     | Carboxylat     | meta       | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| Carboxylat     | Carboxylat     | para       | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| Carboxylat     | Carboxylat     | ortho      | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| Carboxylat     | Carboxylat     | meta       | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| 10             | Carboxylat     | Carboxylat | para                             | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
| Carboxylat     | Carboxylat     | ortho      | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |                                  |
| Carboxylat     | Carboxylat     | meta       | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |                                  |
| 15             | Carboxylat     | Carboxylat | para                             | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
| Carboxylat     | Carboxylat     | ortho      | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| Carboxylat     | Carboxylat     | meta       | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| 20             | Carboxylat     | Carboxylat | para                             | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Carboxylat     | Carboxylat     | ortho      | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |                                  |
| Carboxylat     | Carboxylat     | meta       | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |                                  |
| 25             | Carboxylat     | Carboxylat | para                             | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
| Carboxylat     | Carboxylat     | ortho      | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| Carboxylat     | Carboxylat     | meta       | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| 30             | Carboxylat     | Carboxylat | para                             | CN                               | CN                               |
| Carboxylat     | Carboxylat     | ortho      | CN                               | CN                               |                                  |
| Carboxylat     | Carboxylat     | meta       | CN                               | CN                               |                                  |
| 35             | Sulfonat       | Sulfonat   | para                             | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
| Sulfonat       | Sulfonat       | ortho      | H                                | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| Sulfonat       | Sulfonat       | meta       | H                                | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| 40             | Sulfonat       | Sulfonat   | para                             | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Sulfonat       | Sulfonat       | ortho      | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |                                  |
| Sulfonat       | Sulfonat       | meta       | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |                                  |
| 45             | Sulfonat       | Sulfonat   | para                             | H                                | CN                               |
| Sulfonat       | Sulfonat       | ortho      | H                                | CN                               |                                  |
| Sulfonat       | Sulfonat       | meta       | H                                | CN                               |                                  |
| 50             | Sulfonat       | Sulfonat   | para                             | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
| Sulfonat       | Sulfonat       | ortho      | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |                                  |
| Sulfonat       | Sulfonat       | meta       | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |                                  |
| Sulfonat       | Sulfonat       | para       | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| Sulfonat       | Sulfonat       | ortho      | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| Sulfonat       | Sulfonat       | meta       | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |                                  |
| 55             | Sulfonat       | Sulfonat   | para                             | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |

| R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | Position | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup>                   |
|----------------|----------------|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| Sulfonat       | Sulfonat       | ortho    | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |
| Sulfonat       | Sulfonat       | meta     | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |
| Sulfonat       | Sulfonat       | para     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
| Sulfonat       | Sulfonat       | ortho    | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
| Sulfonat       | Sulfonat       | meta     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
| Sulfonat       | Sulfonat       | para     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
| Sulfonat       | Sulfonat       | ortho    | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
| Sulfonat       | Sulfonat       | meta     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
| Sulfonat       | Sulfonat       | para     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Sulfonat       | Sulfonat       | ortho    | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Sulfonat       | Sulfonat       | meta     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Sulfonat       | Sulfonat       | para     | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
| Sulfonat       | Sulfonat       | ortho    | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
| Sulfonat       | Sulfonat       | meta     | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
| Sulfonat       | Sulfonat       | para     | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Sulfonat       | Sulfonat       | ortho    | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Sulfonat       | Sulfonat       | meta     | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Sulfonat       | Sulfonat       | para     | CN                               | CN                               |
| Sulfonat       | Sulfonat       | ortho    | CN                               | CN                               |
| Sulfonat       | Sulfonat       | meta     | CN                               | CN                               |
| Ammonium       | Ammonium       | para     | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | ortho    | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | meta     | H                                | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | para     | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Ammonium       | Ammonium       | ortho    | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Ammonium       | Ammonium       | meta     | H                                | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Ammonium       | Ammonium       | para     | H                                | CN                               |
| Ammonium       | Ammonium       | ortho    | H                                | CN                               |
| Ammonium       | Ammonium       | meta     | H                                | CN                               |
| Ammonium       | Ammonium       | para     | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
| Ammonium       | Ammonium       | ortho    | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
| Ammonium       | Ammonium       | meta     | COOR <sup>5</sup>                | COOR <sup>6</sup>                |
| Ammonium       | Ammonium       | para     | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | ortho    | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | meta     | COOR <sup>5</sup>                | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | para     | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | ortho    | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | meta     | COR <sup>5</sup>                 | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | para     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |

| R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | Position | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup>                   |
|----------------|----------------|----------|----------------------------------|----------------------------------|
| Ammonium       | Ammonium       | ortho    | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
| Ammonium       | Ammonium       | meta     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COOR <sup>6</sup>                |
| Ammonium       | Ammonium       | para     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | ortho    | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | meta     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | para     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Ammonium       | Ammonium       | ortho    | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Ammonium       | Ammonium       | meta     | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Ammonium       | Ammonium       | para     | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | ortho    | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | meta     | CN                               | COR <sup>6</sup>                 |
| Ammonium       | Ammonium       | para     | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Ammonium       | Ammonium       | ortho    | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Ammonium       | Ammonium       | meta     | CN                               | CONR <sup>5</sup> R <sup>6</sup> |
| Ammonium       | Ammonium       | para     | CN                               | CN                               |
| Ammonium       | Ammonium       | ortho    | CN                               | CN                               |
| Ammonium       | Ammonium       | meta     | CN                               | CN                               |

30

[0036] Ebenfalls ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung solcher Verbindungen der Formel I, in der

35 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R<sup>3</sup> COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

40 R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert,

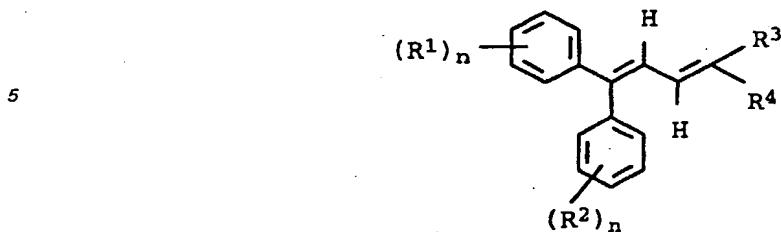
45 n 1 bis 3

bedeutet, da diese Verbindungen besonders photostabil und gleichzeitig farblos sind.

[0037] Die Erfindung betrifft auch 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia,

50

55



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

15  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert,  
20 wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

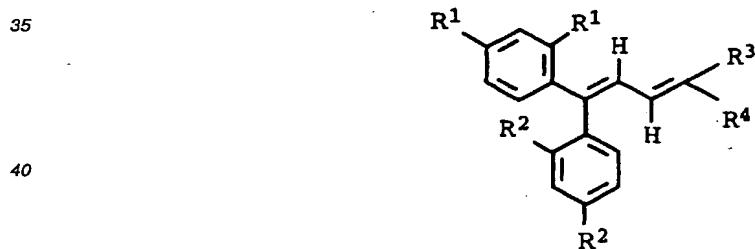
$R^3$  COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

$R^4$  COOR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

25  $R^5$  und  $R^6$  Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

30  $n$  1 bis 3,  
wobei  $R^3$  und  $R^4$  nicht COOCH<sub>3</sub> sein dürfen, wenn  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten.

[0038] Bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ib,



45 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

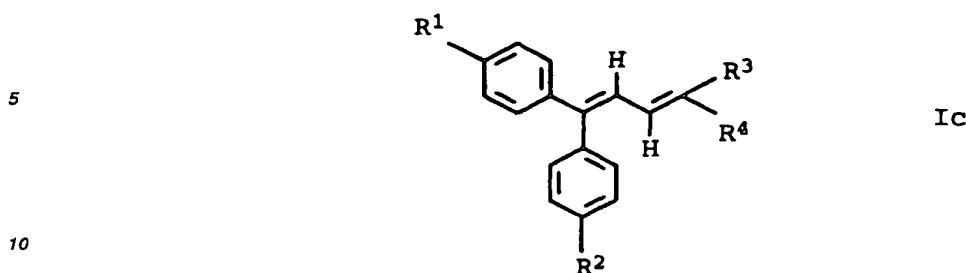
$R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl;

50  $R^3$  COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

$R^4$  COOR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

55  $R^5$  und  $R^6$  Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;  
wobei  $R^3$  und  $R^4$  nicht COOCH<sub>3</sub> sein darf, wenn  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff bedeuten.

[0039] Besonders bevorzugt sind 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ic,



15 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

20 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl;

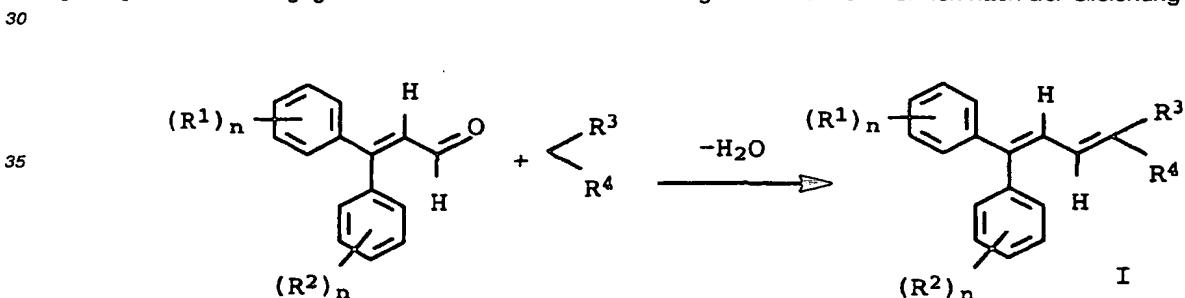
25 R<sup>3</sup> COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

30 R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

35 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert; wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> nicht COOCH<sub>3</sub> sein darf, wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten.

[0040] Die genauere Definition der Substituenten R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> der Verbindungen Ia bis Ic entspricht der bereits eingangs für die Verbindung I erfolgten Beschreibung.

[0041] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I können nach der Gleichung



45 durch Kondensation hergestellt werden, wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

50 [0042] Die oben genannte Kondensation kann sowohl basen- als auch säurekatalysiert erfolgen. Geeignete Katalysatoren sind:

55 tertiäre Amine, wie z.B. Pyridin, Morpholin, Triethylamin, Triethanolamin; sekundäre Amine, wie z.B. Piperidin, Dimethylamin, Diethylamin;

NH<sub>3</sub>, NaNH<sub>2</sub>, KNH<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OAc;

basisches Aluminiumoxid, basischer Ionenaustauscher;

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;

saure Katalysatoren, wie z.B. Eisessig, Ameisensäure, Propionsäure;

HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>;

saurer Ionenaustauscher.

[0043] Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0.1 bis 50 mol-%, bevorzugt 0.5 bis 20 mol-%, der Menge des eingesetzten Aldehyds.



und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (z.B. Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachs gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen zu nennen. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurerreihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsmeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

20 [0062] Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 80, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-% und der nicht wässrige Anteil ("Aktivsubstanz") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

25 [0063] Schließlich können weitere an sich bekannte im UV-Bereich absorbierenden Substanzen mitverwendet werden, sofern sie im Gesamtsystem der erfindungsgemäß zu verwendenden Kombination aus UV-Filtern stabil sind.

[0064] Der größte Teil der Lichtschutzmittel in den zum Schutz der menschlichen Epidermis dienenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen besteht aus Verbindungen, die UV-Licht im UV-B-Bereich absorbieren d.h. im Bereich von 280 bis 320 nm. Beispielsweise beträgt der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden UV-A-Absorber

30 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von UV-B und UV-A absorbierenden Substanzen.

[0065] Als UV-Filtersubstanzen, die in Kombination mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I angewandt werden, kommen beliebige UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen in Betracht. Beispielsweise sind zu nennen:

35

40

45

50

55

| Nr. | Stoff  | CAS-Nr.<br>(=Säure) |
|-----|--|---------------------|
| 5   | 1 4-Aminobenzoësäure   | 150-13-0            |
| 10  | 2 3-(4'Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat   | 52793-97-2          |
| 15  | 3 3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat<br>(Homosalatum)  | 118-56-9            |
| 20  | 4 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon<br>(Oxybenzonum)   | 131-57-7            |
| 25  | 5 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze                       | 27503-81-7          |
| 30  | 6 3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze | 90457-82-2          |
|     | 7 4-Bis(polyethoxy)amino-benzoësäurepolyethoxy-ethylester  | 113010-52-9         |
|     | 8 4-Dimethylamino-benzoësäure-2-ethylhexylester  | 21245-02-3          |
|     | 9 Salicylsäure-2-ethylhexylester   | 118-60-5            |
|     | 10 4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester  | 71617-10-2          |
|     | 11 4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester   | 5466-77-3           |
|     | 12 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfon-(Sulisobenzonum) und das Natriumsalz                             | 4065-45-6           |

35

40

45

50

55

| Nr. | Stoff   | CAS-Nr.<br>(=Säure) |
|-----|---|---------------------|
| 5   | 13 3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-ön  | 36861-47-9          |
|     | 14 3-Benzylidenbornan-2-on  | 15087-24-8          |
| 10  | 15 1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion                                   | 63250-25-9          |
|     | 16 4-Isopropylbenzylsalicylat   | 94134-93-7          |
|     | 17 2,4,6-Trianilin-(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin                     | 88122-99-0          |
| 15  | 18 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester                                    | 104-98-3            |
|     | 19 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester   | 5232-99-5           |
|     | 20 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester                                | 6197-30-4           |
| 20  | 21 Menthyl-o-aminobenzoate oder:<br>5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate      | 134-09-8            |
|     | 22 Glyceryl p-aminobenzoat oder:<br>4-Aminobenzoësäure-1-glyceryl-ester             | 136-44-7            |
| 25  | 23 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)                               | 131-53-3            |
|     | 24 2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexon)                                  | 1641-17-4           |
|     | 25 Triethanolamin Salicylat   | 2174-16-5           |
| 30  | 26 Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder:<br>3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium | 4732-70-1           |
|     | 27 3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze                                | 56039-58-8          |
| 35  | 28 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan   | 70356-09-1          |
|     | 29 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon  | 131-55-5            |

40 (0) [0066] Schließlich sind auch mikronisierte Pigmente wie Titandioxid und Zinkoxid zu nennen.  
 [0067] Zum Schutz menschlicher Haare vor UV-Strahlen können die erfindungsgemäßen Lichtschutzmittel der Formel I in Shampoos, Lotionen, Gelen, Haarsprays, Aerosol-Schaumcremes oder Emulsionen in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingearbeitet werden. Die jeweiligen Formulierungen können dabei u.a. zum Waschen, Färben sowie zum Frisieren der Haare verwendet werden.  
 [0068] Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zeichnen sich in der Regel durch ein besonders hohes Absorptionsvermögen im Bereich der UV-A-Strahlung mit scharfer Bandenstruktur aus. Weiterhin sind sie gut in kosmetischen Ölen löslich und lassen sich leicht in kosmetische Formulierungen einarbeiten. Die mit den Verbindungen I hergestellten Emulsionen zeichnen sich besonders durch ihre hohe Stabilität, die Verbindungen I selber durch ihre hohe Photostabilität aus, und die mit I hergestellten Zubereitungen durch ihr angenehmes Hautgefühl aus.  
 [0069] Die UV-Filterwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann auch zur Stabilisierung von Wirk- und Hilfsstoffen in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen ausgenutzt werden.  
 [0070] Gegenstand der Erfindung sind auch die Verbindungen der Formel I zur Verwendung als Medikament sowie pharmazeutische Mittel zur vorbeugenden Behandlung von Entzündungen und Allergien der Haut sowie zur Verhütung bestimmter Hautkrebsarten, welche eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel I als Wirkstoff enthalten.  
 [0071] Das erfindungsgemäße pharmazeutische Mittel kann oral oder topisch verabreicht werden. Für die orale Verabreichung liegt das pharmazeutische Mittel in Form von u.a. Pastillen, Gelatinekapseln, Dragees, als Sirup, Lösung,

Emulsion oder Suspension vor. Die topische Anwendung der pharmazeutischen Mittel erfolgt beispielsweise als Salbe, Creme, Gel, Spray, Lösung oder Lotion.

Beispiele:

5

I. Herstellung

Beispiel 1

10 Herstellvorschrift für die Verbindung der Nr. 1 der Tabelle 2

[0072] 0.1 mol  $\beta$ -Phenylzimtaldehyd und 0.1 mol Malonsäurediethylester wurden in 100 ml Ethanol gelöst, mit je 1 ml Piperidin und Eisessig versetzt und 5 h auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und auf 0°C abgekühlt, wobei das Endprodukt auskristallisierte. Nach Abfiltrieren der Kristalle und Trocknung erhielt man 33 g (90% d. Th.) der Verbindung 1 der Tabelle 2 als farblose Kristalle. Reinheit: > 99 % (GC).

[0073] Die Herstellung der Verbindungen 2 und 3 sowie 8 bis 15 der Tabelle 2 erfolgt analog Beispiel 1.

[0074] Die Verbindungen 18 bis 20 wurden analog Beispiel 1 durch Umsetzung von Malonsäurediethylester mit den entsprechenden Methyl-, tert. Butyl- oder Methoxy-substituierten  $\beta$ -Phenylzimtaldehyden hergestellt.

20 Beispiel 2

[0075] Die Verbindungen 4 bis 7 der Tabelle 2 wurden durch Umestern der Verbindung aus Beispiel 1 mit den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart von Natriumcarbonat als Katalysator hergestellt. Das freiwerdende Ethanol wurde abdestilliert und die als Öl anfallenden Wertprodukte 4 bis 7 durch Destillation aufgereinigt.

25

Beispiel 3

Herstellvorschrift für die Verbindung der Nr. 17 der Tabelle 2

30 [0076] 0.1 mol Campher in 40 ml Xylol werden mit 0.1 mol KOH versetzt und auf Rückfluß erhitzt. Anschließend wird über 6 h langsam eine Lösung von 0.105 mol  $\beta$ -Phenylzimtaldehyd in Xylol zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Wasser versetzt, die organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Solvens wird der ölige Rückstand aus Methanol/Wasser kristallisiert. Man erhält 22 g (64 %) farblose Kristalle der Verbindung 17 der Tabelle 2. Reinheit 99 % (HPLC, Isomeren-Gemisch).

35 [0077] Die Herstellung der Verbindung 16 der Tabelle 2 erfolgt durch Umsetzung von  $\beta$ -Phenylzimtaldehyd mit Pinakolon analog Beispiel 2.

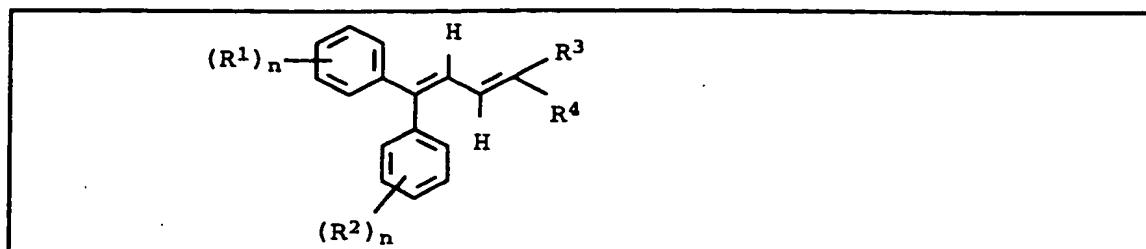
40

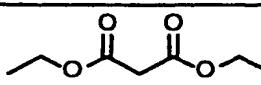
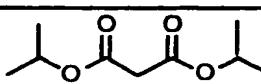
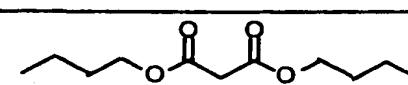
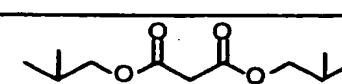
45

50

55

Tabelle 2:



| Nr. |  | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | λ <sub>max</sub> (nm) | E <sup>1</sup> <sub>1</sub> |
|-----|---|----------------|----------------|---|-----------------------|-----------------------------|
| 1)  |  | H              | H              | 1 | 334                   | 802                         |
| 2)  |  | H              | H              | 1 | 334                   | 775                         |
| 3)  |  | H              | H              | 1 | 334                   | 684                         |
| 4)  |  | H              | H              | 1 | 334                   | 681                         |

30

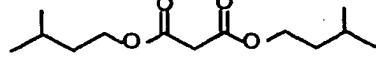
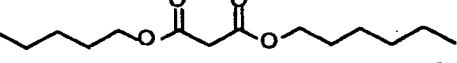
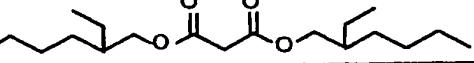
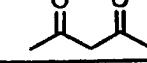
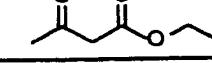
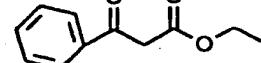
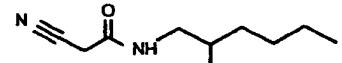
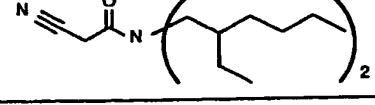
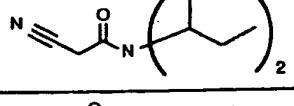
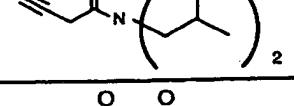
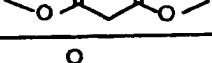
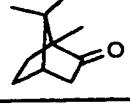
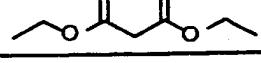
35

40

45

50

55

| Nr. |    | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | λ <sub>max</sub> (nm) | E <sup>1</sup> <sub>1</sub> |
|-----|---|----------------|----------------|---|-----------------------|-----------------------------|
| 5)  |    | H              | H              | 1 | 333                   | 655                         |
| 6)  |    | H              | H              | 1 | 334                   | 602                         |
| 7)  |    | H              | H              | 1 | 334                   | 580                         |
| 8)  |    | H              | H              | 1 | 344                   | 977                         |
| 9)  |    | H              | H              | 1 | 342                   | 806                         |
| 10) |    | H              | H              | 1 | 336                   | 693                         |
| 11) |    | H              | H              | 1 | 350                   | 806                         |
| 12) |  | H              | H              | 1 | 342                   | 525                         |
| 13) |  | H              | H              | 1 | 340                   | 776                         |
| 14) |  | H              | H              | 1 | 338                   | 802                         |
| 15) |  | H              | H              | 1 | 332                   | 814                         |
| 16) |  | H              | H              | 1 | 334                   | 960                         |
| 17) |  | H              | H              | 1 | 338                   | 901                         |
| 18) |  | 1)             | 1)             | 1 | 364                   | 672                         |

| Nr. | $\begin{array}{c} < \\ R^3 \\ R^4 \end{array}$ | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | $\lambda_{\max}$ (nm) | E <sup>1</sup> <sub>1</sub> |
|-----|--|----------------|----------------|---|-----------------------|-----------------------------|
| 19) |  | 2)             | 2)             | 1 | 346                   | 643                         |
| 20) |  | 3)             | 3)             | 2 | 338                   | 699                         |

1) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methoxy (in para-Stellung substituiert)

2) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = tert. Butyl (in para-Stellung substituiert)

3) R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Methyl (in ortho- und para-Stellung substituiert)

[0078] Analog oder wie im allgemeinen Teil beschrieben lassen sich die Verbindungen in den Tabellen 3 und 4 herstellen.

25

30

35

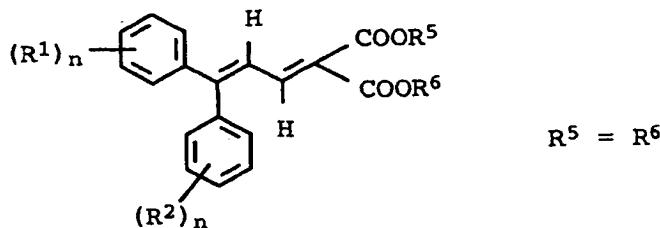
40

45

50

55

Tabelle 3:



| Nr. | $R^5 = R^6$        | $R^1$  | $R^2$  | n | Posi-tion |
|-----|--------------------|--------|--------|---|-----------|
| 1)  | n-Propyl           | H      | H      | 1 | -         |
| 2)  | 2,2-Dimethylpropyl | H      | H      | 1 | -         |
| 3)  | n-Pentyl           | H      | H      | 1 | -         |
| 4)  | 3-Methylbutyl      | H      | H      | 1 | -         |
| 5)  | 2-Methylbutyl      | H      | H      | 1 | -         |
| 6)  | 1-Methylbutyl      | H      | H      | 1 | -         |
| 7)  | n-Heptyl           | H      | H      | 1 | -         |
| 8)  | n-Octyl            | H      | H      | 1 | -         |
| 9)  | Methyl             | Methyl | Methyl | 1 | para      |
| 10) | Ethyl              | Methyl | Methyl | 1 | para      |
| 11) | n-Propyl           | Methyl | Methyl | 1 | para      |
| 12) | iso-Propyl         | Methyl | Methyl | 1 | para      |
| 13) | n-Butyl            | Methyl | Methyl | 1 | para      |
| 14) | 2-Methylpropyl     | Methyl | Methyl | 1 | para      |
| 15) | 1-Methylpropyl     | Methyl | Methyl | 1 | para      |
| 16) | 2,2-Dimethylpropyl | Methyl | Methyl | 1 | para      |
| 17) | n-Pentyl           | Methyl | Methyl | 1 | para      |
| 18) | 3-Methylbutyl      | Methyl | Methyl | 1 | para      |

| Nr. | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Posi-<br>tion |
|-----|---------------------------------|----------------|----------------|---|---------------|
| 19) | 2-Methylbutyl                   | Methyl         | Methyl         | 1 | para          |
| 20) | 1-Methylbutyl                   | Methyl         | Methyl         | 1 | para          |
| 21) | n-Hexyl                         | Methyl         | Methyl         | 1 | para          |
| 22) | n-Heptyl                        | Methyl         | Methyl         | 1 | para          |
| 23) | n-Octyl                         | Methyl         | Methyl         | 1 | para          |
| 24) | 2-Ethylhexyl                    | Methyl         | Methyl         | 1 | para          |
| 25) | Methyl                          | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 26) | Ethyl                           | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 27) | n-Propyl                        | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 28) | iso-Propyl                      | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 29) | n-Butyl                         | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 30) | 2-Methylpropyl                  | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 31) | 1-Methylpropyl                  | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 32) | 2,2-Dimethylpropyl              | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 33) | n-Pentyl                        | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 34) | 3-Methylbutyl                   | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 35) | 2-Methylbutyl                   | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 36) | 1-Methylbutyl                   | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 37) | n-Hexyl                         | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 38) | n-Heptyl                        | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 39) | n-Octyl                         | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 40) | 2-Ethylhexyl                    | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para          |
| 41) | Methyl                          | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 42) | Ethyl                           | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 43) | n-Propyl                        | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 44) | iso-Propyl                      | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 45) | n-Butyl                         | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 46) | 2-Methylpropyl                  | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 47) | 1-Methylpropyl                  | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 48) | 2,2-Dimethylpropyl              | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 49) | n-Pentyl                        | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 50) | 3-Methylbutyl                   | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 51) | 2-Methylbutyl                   | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 52) | 1-Methylbutyl                   | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 53) | n-Hexyl                         | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 54) | n-Heptyl                        | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 55) | n-Octyl                         | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |
| 56) | 2-Ethylhexyl                    | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para          |

| Nr. | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Position |
|-----|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 5   | 57) Methyl                      | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 10  | 58) Ethyl                       | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 15  | 59) n-Propyl                    | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 20  | 60) iso-Propyl                  | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 25  | 61) n-Butyl                     | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 30  | 62) 2-Methylpropyl              | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 35  | 63) 1-Methylpropyl              | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 40  | 64) 2,2-Dimethylpropyl          | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 45  | 65) n-Pentyl                    | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 50  | 66) 3-Methylbutyl               | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 55  | 67) 2-Methylbutyl               | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 60  | 68) 1-Methylbutyl               | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 65  | 69) n-Hexyl                     | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 70  | 70) n-Heptyl                    | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 75  | 71) n-Octyl                     | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 80  | 72) 2-Ethylhexyl                | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 85  | 73) Methyl                      | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 90  | 74) Ethyl                       | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 95  | 75) n-Propyl                    | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 100 | 76) iso-Propyl                  | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 105 | 77) n-Butyl                     | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 110 | 78) 2-Methylpropyl              | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 115 | 79) 1-Methylpropyl              | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 120 | 80) 2,2-Dimethylpropyl          | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 125 | 81) n-Pentyl                    | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 130 | 82) 3-Methylbutyl               | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 135 | 83) 2-Methylbutyl               | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 140 | 84) 1-Methylbutyl               | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 145 | 85) n-Hexyl                     | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 150 | 86) n-Heptyl                    | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 155 | 87) n-Octyl                     | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 160 | 88) 2-Ethylhexyl                | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 165 | 89) Methyl                      | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |
| 170 | 90) Ethyl                       | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |
| 175 | 91) n-Propyl                    | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |
| 180 | 92) iso-Propyl                  | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |
| 185 | 93) n-Butyl                     | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |
| 190 | 94) 2-Methylpropyl              | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |

| Nr. | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Posi-tion |
|-----|---------------------------------|----------------|----------------|---|-----------|
| 5   | 95) 1-Methylpropyl              | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 10  | 96) 2,2-Dimethylpropyl          | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 15  | 97) n-Pentyl                    | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 20  | 98) 3-Methylbutyl               | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 25  | 99) 2-Methylbutyl               | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 30  | 100) 1-Methylbutyl              | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 35  | 101) n-Hexyl                    | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 40  | 102) n-Heptyl                   | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 45  | 103) n-Octyl                    | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 50  | 104) 2-Ethylhexyl               | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 55  | 105) Methyl                     | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 106) Ethyl                      | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 107) n-Propyl                   | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 108) iso-Propyl                 | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 109) n-Butyl                    | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 110) 2-Methylpropyl             | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 111) 1-Methylpropyl             | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 112) 2,2-Dimethylpropyl         | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 113) n-Pentyl                   | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 114) 3-Methylbutyl              | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 115) 2-Methylbutyl              | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 116) 1-Methylbutyl              | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 117) n-Hexyl                    | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 118) n-Heptyl                   | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 119) n-Octyl                    | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 120) 2-Ethylhexyl               | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 121) Methyl                     | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 122) Ethyl                      | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 123) n-Propyl                   | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 124) iso-Propyl                 | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 125) n-Butyl                    | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 126) 2-Methylpropyl             | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 127) 1-Methylpropyl             | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 128) 2,2-Dimethylpropyl         | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 129) n-Pentyl                   | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 130) 3-Methylbutyl              | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 131) 2-Methylbutyl              | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 132) 1-Methylbutyl              | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |

| Nr. | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup>     | R <sup>2</sup> | n | Position |
|-----|---------------------------------|--------------------|----------------|---|----------|
| 5   | 133)                            | n-Hexyl            | n-Pentyl       | 1 | para     |
| 10  | 134)                            | n-Heptyl           | n-Pentyl       | 1 | para     |
| 15  | 135)                            | n-Octyl            | n-Pentyl       | 1 | para     |
| 20  | 136)                            | 2-Ethylhexyl       | n-Pentyl       | 1 | para     |
| 25  | 137)                            | Methyl             | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 30  | 138)                            | Ethyl              | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 35  | 139)                            | n-Propyl           | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 40  | 140)                            | iso-Propyl         | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 45  | 141)                            | n-Butyl            | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 50  | 142)                            | 2-Methylpropyl     | n-Hexyl        | 1 | para     |
|     | 143)                            | 1-Methylpropyl     | n-Hexyl        | 1 | para     |
|     | 144)                            | 2,2-Dimethylpropyl | n-Hexyl        | 1 | para     |
|     | 145)                            | n-Pentyl           | n-Hexyl        | 1 | para     |
|     | 146)                            | 3-Methylbutyl      | n-Hexyl        | 1 | para     |
|     | 147)                            | 2-Methylbutyl      | n-Hexyl        | 1 | para     |
|     | 148)                            | 1-Methylbutyl      | n-Hexyl        | 1 | para     |
|     | 149)                            | n-Hexyl            | n-Hexyl        | 1 | para     |
|     | 150)                            | n-Heptyl           | n-Hexyl        | 1 | para     |
|     | 151)                            | n-Octyl            | n-Hexyl        | 1 | para     |
|     | 152)                            | 2-Ethylhexyl       | n-Hexyl        | 1 | para     |
|     | 153)                            | Methyl             | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 154)                            | Ethyl              | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 155)                            | n-Propyl           | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 156)                            | iso-Propyl         | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 157)                            | n-Butyl            | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 158)                            | 2-Methylpropyl     | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 159)                            | 1-Methylpropyl     | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 160)                            | 2,2-Dimethylpropyl | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 161)                            | n-Pentyl           | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 162)                            | 3-Methylbutyl      | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 163)                            | 2-Methylbutyl      | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 164)                            | 1-Methylbutyl      | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 165)                            | n-Hexyl            | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 166)                            | n-Heptyl           | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 167)                            | n-Octyl            | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 168)                            | 2-Ethylhexyl       | Methoxy        | 1 | para     |
|     | 169)                            | Methyl             | Ethoxy         | 1 | para     |
|     | 170)                            | Ethyl              | Ethoxy         | 1 | para     |

| Nr. | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Position |
|-----|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 5   | 171) n-Propyl                   | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
|     | 172) iso-Propyl                 | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
|     | 173) n-Butyl                    | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
| 10  | 174) 2-Methylpropyl             | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
|     | 175) 1-Methylpropyl             | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
|     | 176) 2,2-Dimethylpropyl         | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
|     | 177) n-Pentyl                   | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
| 15  | 178) 3-Methylbutyl              | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
|     | 179) 2-Methylbutyl              | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
|     | 180) 1-Methylbutyl              | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
| 20  | 181) n-Hexyl                    | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
|     | 182) n-Heptyl                   | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
|     | 183) n-Octyl                    | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
|     | 184) 2-Ethylhexyl               | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
| 25  | 185) Methyl                     | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)    |
|     | 186) n-Propyl                   | Methyl         | Methyl         | 2 | -        |
|     | 187) iso-Propyl                 | Methyl         | Methyl         | 2 | -        |
|     | 188) n-Butyl                    | Methyl         | Methyl         | 2 | -        |
| 30  | 189) 2-Methylpropyl             | Methyl         | Methyl         | 2 | -        |
|     | 190) 1-Methylpropyl             | Methyl         | Methyl         | 2 | -        |
|     | 191) 2,2-Dimethylpropyl         | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)    |
|     | 192) n-Pentyl                   | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)    |
| 35  | 193) 3-Methylbutyl              | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)    |
|     | 194) 2-Methylbutyl              | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)    |
|     | 195) 1-Methylbutyl              | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)    |
| 40  | 196) n-Hexyl                    | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)    |
|     | 197) n-Heptyl                   | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)    |
|     | 198) n-Octyl                    | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)    |
|     | 199) 2-Ethylhexyl               | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)    |
| 45  | 200) Methyl                     | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
|     | 201) Ethyl                      | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
|     | 202) n-Propyl                   | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
|     | 203) iso-Propyl                 | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
|     | 204) n-Butyl                    | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
| 50  | 205) 2-Methylpropyl             | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
|     | 206) 1-Methylpropyl             | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
|     | 207) 2,2-Dimethylpropyl         | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
|     | 208) n-Pentyl                   | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |

| Nr. | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Position |
|-----|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 5   | 209) 3-Methylbutyl              | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
|     | 210) 2-Methylbutyl              | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
|     | 211) 1-Methylbutyl              | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
| 10  | 212) n-Hexyl                    | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
|     | 213) n-Heptyl                   | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
|     | 214) n-Octyl                    | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
|     | 215) 2-Ethylhexyl               | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)    |
| 15  | 216) Methyl                     | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 217) Ethyl                      | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 218) n-Propyl                   | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 219) iso-Propyl                 | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
| 20  | 220) n-Butyl                    | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 221) 2-Methylpropyl             | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 222) 1-Methylpropyl             | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 223) 2,2-Dimethylpropyl         | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
| 25  | 224) n-Pentyl                   | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 225) 3-Methylbutyl              | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 226) 2-Methylbutyl              | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 227) 1-Methylbutyl              | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
| 30  | 228) n-Hexyl                    | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 229) n-Heptyl                   | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 230) n-Octyl                    | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 231) 2-Ethylhexyl               | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)    |
| 35  | 232) Methyl                     | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 233) Ethyl                      | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 234) n-Propyl                   | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 235) iso-Propyl                 | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
| 40  | 236) n-Butyl                    | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 237) 2-Methylpropyl             | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 238) 1-Methylpropyl             | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 239) 2,2-Dimethylpropyl         | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
| 45  | 240) n-Pentyl                   | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 241) 3-Methylbutyl              | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 242) 2-Methylbutyl              | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 243) 1-Methylbutyl              | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
| 50  | 244) n-Hexyl                    | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 245) n-Heptyl                   | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
|     | 246) n-Octyl                    | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |

| Nr.  | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 247) | 2-Ethylhexyl                    | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)    |
| 248) | Methyl                          | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 249) | Ethyl                           | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 250) | n-Propyl                        | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 251) | iso-Propyl                      | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 252) | n-Butyl                         | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 253) | 2-Methylpropyl                  | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 254) | 1-Methylpropyl                  | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 255) | 2,2-Dimethylpropyl              | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 256) | n-Pentyl                        | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 257) | 3-Methylbutyl                   | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 258) | 2-Methylbutyl                   | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 259) | 1-Methylbutyl                   | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 260) | n-Hexyl                         | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 261) | n-Heptyl                        | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 262) | n-Octyl                         | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 263) | 2-Ethylhexyl                    | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 264) | Methyl                          | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 265) | Ethyl                           | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 266) | n-Propyl                        | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 267) | iso-Propyl                      | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 268) | n-Butyl                         | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 269) | 2-Methylpropyl                  | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 270) | 1-Methylpropyl                  | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 271) | 2,2-Dimethylpropyl              | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 272) | n-Pentyl                        | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 273) | 3-Methylbutyl                   | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 274) | 2-Methylbutyl                   | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 275) | 1-Methylbutyl                   | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 276) | n-Hexyl                         | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 277) | n-Heptyl                        | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 278) | n-Octyl                         | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 279) | 2-Ethylhexyl                    | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 280) | Methyl                          | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 281) | Ethyl                           | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 282) | n-Propyl                        | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 283) | iso-Propyl                      | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 284) | n-Butyl                         | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |

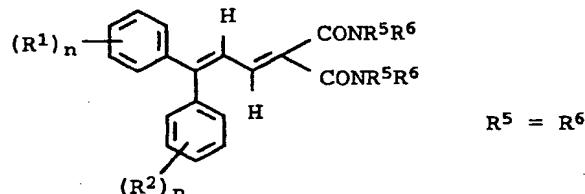
| Nr.  | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 285) | 2-Methylpropyl                  | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 286) | 1-Methylpropyl                  | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 287) | 2,2-Dimethylpropyl              | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 288) | n-Pentyl                        | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 289) | 3-Methylbutyl                   | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 290) | 2-Methylbutyl                   | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 291) | 1-Methylbutyl                   | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 292) | n-Hexyl                         | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 293) | n-Heptyl                        | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 294) | n-Octyl                         | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 295) | 2-Ethylhexyl                    | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 296) | Methyl                          | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 297) | Ethyl                           | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 298) | n-Propyl                        | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 299) | iso-Propyl                      | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 300) | n-Butyl                         | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 301) | 2-Methylpropyl                  | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 302) | 1-Methylpropyl                  | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 303) | 2,2-Dimethylpropyl              | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 304) | n-Pentyl                        | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 305) | 3-Methylbutyl                   | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 306) | 2-Methylbutyl                   | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 307) | 1-Methylbutyl                   | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 308) | n-Hexyl                         | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 309) | n-Heptyl                        | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 310) | n-Octyl                         | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 311) | 2-Ethylhexyl                    | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)    |
| 312) | Methyl                          | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 313) | Ethyl                           | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 314) | n-Propyl                        | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 315) | iso-Propyl                      | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 316) | n-Butyl                         | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 317) | 2-Methylpropyl                  | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 318) | 1-Methylpropyl                  | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 319) | 2,2-Dimethylpropyl              | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 320) | n-Pentyl                        | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 321) | 3-Methylbutyl                   | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 322) | 2-Methylbutyl                   | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |

| Nr. | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Position |
|-----|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 5   | 323) 1-Methylbutyl              | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 10  | 324) n-Hexyl                    | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 15  | 325) n-Heptyl                   | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 20  | 326) n-Octyl                    | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 25  | 327) 2-Ethylhexyl               | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 30  | 328) Methyl                     | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 35  | 329) Ethyl                      | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 40  | 330) n-Propyl                   | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 45  | 331) iso-Propyl                 | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 50  | 332) n-Butyl                    | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 55  | 333) 2-Methylpropyl             | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 60  | 334) 1-Methylpropyl             | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 65  | 335) 2,2-Dimethylpropyl         | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 70  | 336) n-Pentyl                   | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 75  | 337) 3-Methylbutyl              | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 80  | 338) 2-Methylbutyl              | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 85  | 339) 1-Methylbutyl              | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 90  | 340) n-Hexyl                    | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 95  | 341) n-Heptyl                   | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 100 | 342) n-Octyl                    | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 105 | 343) 2-Ethylhexyl               | Methoxy        | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 110 | 344) Methyl                     | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 115 | 345) Ethyl                      | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 120 | 346) n-Propyl                   | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 125 | 347) iso-Propyl                 | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 130 | 348) n-Butyl                    | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 135 | 349) 2-Methylpropyl             | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 140 | 350) 1-Methylpropyl             | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 145 | 351) 2,2-Dimethylpropyl         | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 150 | 352) n-Pentyl                   | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 155 | 353) 3-Methylbutyl              | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 160 | 354) 2-Methylbutyl              | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 165 | 355) 1-Methylbutyl              | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 170 | 356) n-Hexyl                    | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 175 | 357) n-Heptyl                   | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 180 | 358) n-Octyl                    | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 185 | 359) 2-Ethylhexyl               | Ethoxy         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |

\*) o/p steht für ortho- und para-substituiert

5 Tabelle 4:

10



15

20

25

30

35

40

45

50

| Nr. | $\text{R}^5 = \text{R}^6$ | $\text{R}^1$ | $\text{R}^2$ | n | Posi-tion |
|-----|---------------------------|--------------|--------------|---|-----------|
| 1)  | Methyl                    | H            | H            | 1 | -         |
| 2)  | Ethyl                     | H            | H            | 1 | -         |
| 3)  | n-Propyl                  | H            | H            | 1 | -         |
| 4)  | iso-Propyl                | H            | H            | 1 | -         |
| 5)  | n-Butyl                   | H            | H            | 1 | -         |
| 6)  | 2-Methylpropyl            | H            | H            | 1 | -         |
| 7)  | 1-Methylpropyl            | H            | H            | 1 | -         |
| 8)  | 2,2-Dimethylpropyl        | H            | H            | 1 | -         |
| 9)  | n-Pentyl                  | H            | H            | 1 | -         |
| 10) | 3-Methylbutyl             | H            | H            | 1 | -         |
| 11) | 2-Methylbutyl             | H            | H            | 1 | -         |
| 12) | 1-Methylbutyl             | H            | H            | 1 | -         |
| 13) | n-Hexyl                   | H            | H            | 1 | -         |
| 14) | n-Heptyl                  | H            | H            | 1 | -         |
| 15) | n-Octyl                   | H            | H            | 1 | -         |
| 16) | 2-Ethylhexyl              | H            | H            | 1 | -         |
| 17) | Methyl                    | Methyl       | Methyl       | 1 | para      |
| 18) | Ethyl                     | Methyl       | Methyl       | 1 | para      |
| 19) | n-Propyl                  | Methyl       | Methyl       | 1 | para      |
| 20) | iso-Propyl                | Methyl       | Methyl       | 1 | para      |
| 21) | n-Butyl                   | Methyl       | Methyl       | 1 | para      |
| 22) | 2-Methylpropyl            | Methyl       | Methyl       | 1 | para      |
| 23) | 1-Methylpropyl            | Methyl       | Methyl       | 1 | para      |
| 24) | 2,2-Dimethylpropyl        | Methyl       | Methyl       | 1 | para      |
| 25) | n-Pentyl                  | Methyl       | Methyl       | 1 | para      |
| 26) | 3-Methylbutyl             | Methyl       | Methyl       | 1 | para      |
| 27) | 2-Methylbutyl             | Methyl       | Methyl       | 1 | para      |
| 28) | 1-Methylbutyl             | Methyl       | Methyl       | 1 | para      |

55

| Nr. | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Posi-tion |
|-----|---------------------------------|----------------|----------------|---|-----------|
| 29) | n-Hexyl                         | Methyl         | Methyl         | 1 | para      |
| 30) | n-Heptyl                        | Methyl         | Methyl         | 1 | para      |
| 31) | n-Octyl                         | Methyl         | Methyl         | 1 | para      |
| 32) | 2-Ethylhexyl                    | Methyl         | Methyl         | 1 | para      |
| 33) | Methyl                          | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 34) | Ethyl                           | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 35) | n-Propyl                        | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 36) | iso-Propyl                      | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 37) | n-Butyl                         | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 38) | 2-Methylpropyl                  | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 39) | 1-Methylpropyl                  | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 40) | 2,2-Dimethylpropyl              | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 41) | n-Pentyl                        | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 42) | 3-Methylbutyl                   | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 43) | 2-Methylbutyl                   | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 44) | 1-Methylbutyl                   | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 45) | n-Hexyl                         | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 46) | n-Heptyl                        | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 47) | n-Octyl                         | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 48) | 2-Ethylhexyl                    | Ethyl          | Ethyl          | 1 | para      |
| 49) | Methyl                          | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 50) | Ethyl                           | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 51) | n-Propyl                        | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 52) | iso-Propyl                      | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 53) | n-Butyl                         | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 54) | 2-Methylpropyl                  | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 55) | 1-Methylpropyl                  | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 56) | 2,2-Dimethylpropyl              | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 57) | n-Pentyl                        | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 58) | 3-Methylbutyl                   | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 59) | 2-Methylbutyl                   | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 60) | 1-Methylbutyl                   | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 61) | n-Hexyl                         | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 62) | n-Heptyl                        | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 63) | n-Octyl                         | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 64) | 2-Ethylhexyl                    | n-Propyl       | n-Propyl       | 1 | para      |
| 65) | Methyl                          | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para      |
| 66) | Ethyl                           | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para      |

| Nr.  | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 67)  | n-Propyl                        | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 68)  | iso-Propyl                      | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 69)  | n-Butyl                         | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 70)  | 2-Methylpropyl                  | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 71)  | 1-Methylpropyl                  | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 72)  | 2,2-Dimethylpropyl              | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 73)  | n-Pentyl                        | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 74)  | 3-Methylbutyl                   | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 75)  | 2-Methylbutyl                   | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 76)  | 1-Methylbutyl                   | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 77)  | n-Hexyl                         | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 78)  | n-Heptyl                        | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 79)  | n-Octyl                         | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 80)  | 2-Ethylhexyl                    | i-Propyl       | i-Propyl       | 1 | para     |
| 81)  | Methyl                          | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 82)  | Ethyl                           | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 83)  | n-Propyl                        | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 84)  | iso-Propyl                      | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 85)  | n-Butyl                         | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 86)  | 2-Methylpropyl                  | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 87)  | 1-Methylpropyl                  | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 88)  | 2,2-Dimethylpropyl              | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 89)  | n-Pentyl                        | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 90)  | 3-Methylbutyl                   | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 91)  | 2-Methylbutyl                   | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 92)  | 1-Methylbutyl                   | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 93)  | n-Hexyl                         | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 94)  | n-Heptyl                        | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 95)  | n-Octyl                         | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 96)  | 2-Ethylhexyl                    | n-Butyl        | n-Butyl        | 1 | para     |
| 97)  | Methyl                          | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |
| 98)  | Ethyl                           | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |
| 99)  | n-Propyl                        | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |
| 100) | iso-Propyl                      | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |
| 101) | n-Butyl                         | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |
| 102) | 2-Methylpropyl                  | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |
| 103) | 1-Methylpropyl                  | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |
| 104) | 2,2-Dimethylpropyl              | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para     |

| Nr. | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Posi-tion |
|-----|---------------------------------|----------------|----------------|---|-----------|
| 5   | 105) n-Pentyl                   | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 10  | 106) 3-Methylbutyl              | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 15  | 107) 2-Methylbutyl              | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 20  | 108) 1-Methylbutyl              | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 25  | 109) n-Hexyl                    | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 30  | 110) n-Heptyl                   | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 35  | 111) n-Octyl                    | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 40  | 112) 2-Ethylhexyl               | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 1 | para      |
| 45  | 113) Methyl                     | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
| 50  | 114) Ethyl                      | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
| 55  | 115) n-Propyl                   | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 116) iso-Propyl                 | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 117) n-Butyl                    | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 118) 2-Methylpropyl             | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 119) 1-Methylpropyl             | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 120) 2,2-Dimethylpropyl         | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 121) n-Pentyl                   | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 122) 3-Methylbutyl              | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 123) 2-Methylbutyl              | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 124) 1-Methylbutyl              | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 125) n-Hexyl                    | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 126) n-Heptyl                   | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 127) n-Octyl                    | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 128) 2-Ethylhexyl               | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 1 | para      |
|     | 129) Methyl                     | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 130) Ethyl                      | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 131) n-Propyl                   | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 132) iso-Propyl                 | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 133) n-Butyl                    | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 134) 2-Methylpropyl             | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 135) 1-Methylpropyl             | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 136) 2,2-Dimethylpropyl         | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 137) n-Pentyl                   | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 138) 3-Methylbutyl              | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 139) 2-Methylbutyl              | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 140) 1-Methylbutyl              | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 141) n-Hexyl                    | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |
|     | 142) n-Heptyl                   | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para      |

| Nr.  | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 143) | n-Octyl                         | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para     |
| 144) | 2-Ethylhexyl                    | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 1 | para     |
| 145) | Methyl                          | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 146) | Ethyl                           | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 147) | n-Propyl                        | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 148) | iso-Propyl                      | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 149) | n-Butyl                         | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 150) | 2-Methylpropyl                  | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 151) | 1-Methylpropyl                  | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 152) | 2,2-Dimethylpropyl              | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 153) | n-Pentyl                        | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 154) | 3-Methylbutyl                   | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 155) | 2-Methylbutyl                   | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 156) | 1-Methylbutyl                   | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 157) | n-Hexyl                         | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 158) | n-Heptyl                        | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 159) | n-Octyl                         | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 160) | 2-Ethylhexyl                    | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 1 | para     |
| 161) | Methyl                          | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 162) | Ethyl                           | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 163) | n-Propyl                        | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 164) | iso-Propyl                      | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 165) | n-Butyl                         | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 166) | 2-Methylpropyl                  | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 167) | 1-Methylpropyl                  | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 168) | 2,2-Dimethylpropyl              | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 169) | n-Pentyl                        | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 170) | 3-Methylbutyl                   | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 171) | 2-Methylbutyl                   | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 172) | 1-Methylbutyl                   | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 173) | n-Hexyl                         | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 174) | n-Heptyl                        | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 175) | n-Octyl                         | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 176) | 2-Ethylhexyl                    | Methoxy        | Methoxy        | 1 | para     |
| 177) | Methyl                          | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
| 178) | Ethyl                           | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
| 179) | n-Propyl                        | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |
| 180) | iso-Propyl                      | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para     |

| Nr.  | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Posi-tion |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|-----------|
| 181) | n-Butyl                         | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para      |
| 182) | 2-Methylpropyl                  | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para      |
| 183) | 1-Methylpropyl                  | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para      |
| 184) | 2,2-Dimethylpropyl              | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para      |
| 185) | n-Pentyl                        | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para      |
| 186) | 3-Methylbutyl                   | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para      |
| 187) | 2-Methylbutyl                   | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para      |
| 188) | 1-Methylbutyl                   | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para      |
| 189) | n-Hexyl                         | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para      |
| 190) | n-Heptyl                        | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para      |
| 191) | n-Octyl                         | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para      |
| 192) | 2-Ethylhexyl                    | Ethoxy         | Ethoxy         | 1 | para      |
| 193) | Methyl                          | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 194) | Ethyl                           | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 195) | n-Propyl                        | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 196) | iso-Propyl                      | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 197) | n-Butyl                         | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 198) | 2-Methylpropyl                  | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 199) | 1-Methylpropyl                  | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 200) | 2,2-Dimethylpropyl              | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 201) | n-Pentyl                        | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 202) | 3-Methylbutyl                   | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 203) | 2-Methylbutyl                   | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 204) | 1-Methylbutyl                   | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 205) | n-Hexyl                         | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 206) | n-Heptyl                        | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 207) | n-Octyl                         | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 208) | 2-Ethylhexyl                    | Methyl         | Methyl         | 2 | o/p*)     |
| 209) | Methyl                          | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)     |
| 210) | Ethyl                           | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)     |
| 211) | n-Propyl                        | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)     |
| 212) | iso-Propyl                      | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)     |
| 213) | n-Butyl                         | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)     |
| 214) | 2-Methylpropyl                  | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)     |
| 215) | 1-Methylpropyl                  | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)     |
| 216) | 2,2-Dimethylpropyl              | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)     |
| 217) | n-Pentyl                        | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)     |
| 218) | 3-Methylbutyl                   | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)     |

EP 0 916 335 A2

| Nr.  | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Posi-<br>tion |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|---------------|
| 219) | 2-Methylbutyl                   | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)         |
| 220) | 1-Methylbutyl                   | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)         |
| 221) | n-Hexyl                         | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)         |
| 222) | n-Heptyl                        | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)         |
| 223) | n-Octyl                         | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)         |
| 224) | 2-Ethylhexyl                    | Ethyl          | Ethyl          | 2 | o/p*)         |
| 225) | Methyl                          | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 226) | Ethyl                           | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 227) | n-Propyl                        | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 228) | iso-Propyl                      | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 229) | n-Butyl                         | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 230) | 2-Methylpropyl                  | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 231) | 1-Methylpropyl                  | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 232) | 2,2-Dimethylpropyl              | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 233) | n-Pentyl                        | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 234) | 3-Methylbutyl                   | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 235) | 2-Methylbutyl                   | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 236) | 1-Methylbutyl                   | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 237) | n-Hexyl                         | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 238) | n-Heptyl                        | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 239) | n-Octyl                         | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 240) | 2-Ethylhexyl                    | n-Propyl       | n-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 241) | Methyl                          | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 242) | Ethyl                           | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 243) | n-Propyl                        | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 244) | iso-Propyl                      | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 245) | n-Butyl                         | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 246) | 2-Methylpropyl                  | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 247) | 1-Methylpropyl                  | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 248) | 2,2-Dimethylpropyl              | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 249) | n-Pentyl                        | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 250) | 3-Methylbutyl                   | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 251) | 2-Methylbutyl                   | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 252) | 1-Methylbutyl                   | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 253) | n-Hexyl                         | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 254) | n-Heptyl                        | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 255) | n-Octyl                         | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |
| 256) | 2-Ethylhexyl                    | i-Propyl       | i-Propyl       | 2 | o/p*)         |

| Nr.  | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Position |
|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|----------|
| 257) | Methyl                          | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 258) | Ethyl                           | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 259) | n-Propyl                        | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 260) | iso-Propyl                      | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 261) | n-Butyl                         | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 262) | 2-Methylpropyl                  | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 263) | 1-Methylpropyl                  | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 264) | 2,2-Dimethylpropyl              | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 265) | n-Pentyl                        | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 266) | 3-Methylbutyl                   | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 267) | 2-Methylbutyl                   | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 268) | 1-Methylbutyl                   | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 269) | n-Hexyl                         | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 270) | n-Heptyl                        | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 271) | n-Octyl                         | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 272) | 2-Ethylhexyl                    | n-Butyl        | n-Butyl        | 2 | o/p*)    |
| 273) | Methyl                          | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 274) | Ethyl                           | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 275) | n-Propyl                        | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 276) | iso-Propyl                      | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 277) | n-Butyl                         | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 278) | 2-Methylpropyl                  | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 279) | 1-Methylpropyl                  | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 280) | 2,2-Dimethylpropyl              | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 281) | n-Pentyl                        | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 282) | 3-Methylbutyl                   | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 283) | 2-Methylbutyl                   | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 284) | 1-Methylbutyl                   | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 285) | n-Hexyl                         | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 286) | n-Heptyl                        | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 287) | n-Octyl                         | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 288) | 2-Ethylhexyl                    | 1-Methylpropyl | 1-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 289) | Methyl                          | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 290) | Ethyl                           | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 291) | n-Propyl                        | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 292) | iso-Propyl                      | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 293) | n-Butyl                         | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |
| 294) | 2-Methylpropyl                  | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)    |

## EP 0 916 335 A2

|    | Nr.  | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | n | Posi-<br>tion |
|----|------|---------------------------------|----------------|----------------|---|---------------|
| 5  | 295) | 1-Methylpropyl                  | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)         |
|    | 296) | 2,2-Dimethylpropyl              | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)         |
|    | 297) | n-Pentyl                        | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)         |
| 10 | 298) | 3-Methylbutyl                   | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)         |
|    | 299) | 2-Methylbutyl                   | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)         |
|    | 300) | 1-Methylbutyl                   | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)         |
|    | 301) | n-Hexyl                         | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)         |
| 15 | 302) | n-Heptyl                        | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)         |
|    | 303) | n-Octyl                         | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)         |
|    | 304) | 2-Ethylhexyl                    | 2-Methylpropyl | 2-Methylpropyl | 2 | o/p*)         |
| 20 | 305) | Methyl                          | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
|    | 306) | Ethyl                           | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
|    | 307) | n-Propyl                        | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
|    | 308) | iso-Propyl                      | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
|    | 309) | n-Butyl                         | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
| 25 | 310) | 2-Methylpropyl                  | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
|    | 311) | 1-Methylpropyl                  | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
|    | 312) | 2,2-Dimethylpropyl              | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
|    | 313) | n-Pentyl                        | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
| 30 | 314) | 3-Methylbutyl                   | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
|    | 315) | 2-Methylbutyl                   | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
|    | 316) | 1-Methylbutyl                   | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
|    | 317) | n-Hexyl                         | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
| 35 | 318) | n-Heptyl                        | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
|    | 319) | n-Octyl                         | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
|    | 320) | 2-Ethylhexyl                    | n-Pentyl       | n-Pentyl       | 2 | o/p*)         |
| 40 | 321) | Methyl                          | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)         |
|    | 322) | Ethyl                           | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)         |
|    | 323) | n-Propyl                        | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)         |
|    | 324) | iso-Propyl                      | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)         |
|    | 325) | n-Butyl                         | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)         |
| 45 | 326) | 2-Methylpropyl                  | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)         |
|    | 327) | 1-Methylpropyl                  | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)         |
|    | 328) | 2,2-Dimethylpropyl              | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)         |
|    | 329) | n-Pentyl                        | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)         |
| 50 | 330) | 3-Methylbutyl                   | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)         |
|    | 331) | 2-Methylbutyl                   | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)         |
|    | 332) | 1-Methylbutyl                   | n-Hexyl        | n-Hexyl        | 2 | o/p*)         |

| Nr. | R <sup>5</sup> = R <sup>6</sup> | R <sup>1</sup>     | R <sup>2</sup> | n | Position |
|-----|---------------------------------|--------------------|----------------|---|----------|
| 5   | 333)                            | n-Hexyl            | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
|     | 334)                            | n-Heptyl           | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
|     | 335)                            | n-Octyl            | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
| 10  | 336)                            | 2-Ethylhexyl       | n-Hexyl        | 2 | o/p*)    |
|     | 337)                            | Methyl             | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
|     | 338)                            | Ethyl              | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
|     | 339)                            | n-Propyl           | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 15  | 340)                            | iso-Propyl         | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
|     | 341)                            | n-Butyl            | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
|     | 342)                            | 2-Methylpropyl     | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
|     | 343)                            | 1-Methylpropyl     | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 20  | 344)                            | 2,2-Dimethylpropyl | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
|     | 345)                            | n-Pentyl           | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
|     | 346)                            | 3-Methylbutyl      | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
|     | 347)                            | 2-Methylbutyl      | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 25  | 348)                            | 1-Methylbutyl      | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
|     | 349)                            | n-Hexyl            | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
|     | 350)                            | n-Heptyl           | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
|     | 351)                            | n-Octyl            | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
| 30  | 352)                            | 2-Ethylhexyl       | Methoxy        | 2 | o/p*)    |
|     | 353)                            | Methyl             | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
|     | 354)                            | Ethyl              | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
|     | 355)                            | n-Propyl           | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 35  | 356)                            | iso-Propyl         | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
|     | 357)                            | n-Butyl            | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
|     | 358)                            | 2-Methylpropyl     | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
|     | 359)                            | 1-Methylpropyl     | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 40  | 360)                            | 2,2-Dimethylpropyl | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
|     | 361)                            | n-Pentyl           | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
|     | 362)                            | 3-Methylbutyl      | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
|     | 363)                            | 2-Methylbutyl      | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 45  | 364)                            | 1-Methylbutyl      | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
|     | 365)                            | n-Hexyl            | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
|     | 366)                            | n-Heptyl           | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
|     | 367)                            | n-Octyl            | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |
| 50  | 368)                            | 2-Ethylhexyl       | Ethoxy         | 2 | o/p*)    |

\*) o/p steht für ortho- und para-substituiert

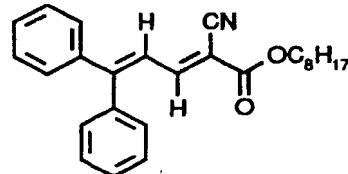
## Beispiel 4

## Standardisierte Methode zur Bestimmung der Photostabilität (Suntest)

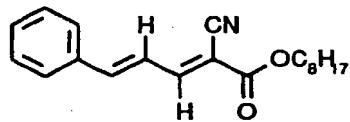
5 [0079] Eine 5 Gew.-%ige alkoholische Lösung des zu prüfenden Lichtschutzmittels wird mittels einer Eppendorfpi-  
pette (20  $\mu$ l) auf die Auffräzung eines Glasplättchens aufgetragen. Durch die Anwesenheit des Alkohols verteilt sich die  
Lösung gleichmäßig auf der aufgerauten Glasoberfläche. Die aufgetragene Menge entspricht der Menge an Licht-  
schutzmittel, die in Sonnencremes zur Erreichung eines mittleren Lichtschutzfaktors benötigt wird. Bei der Prüfung wer-  
den jeweils 4 Glasplättchen bestrahlt. Die Abdampfzeit und die Bestrahlung betragen je 30 Minuten. Die Glasplättchen  
10 werden während des Bestrahlens durch eine Wasserkühlung, die sich am Boden des Suntestgeräte befindet, leicht  
gekühlt. Die Temperatur innerhalb des Suntest Gerätes beträgt während der Bestrahlung 40°C. Nachdem die Proben  
werden bestrahlt worden sind, werden sie mit Ethanol in einen dunklen 50 ml Meßkolben gewaschen und mit dem Photometer  
vermessen. Die Blindproben werden ebenso auf Glasplättchen aufgetragen und 30 Minuten bei Raumtemperatur  
abgedampft. Wie die anderen Proben werden sie mit Ethanol abgewaschen und auf 100 ml verdünnt und vermessen.

15 Vergleichsversuche bez. Photostabilität:

1.



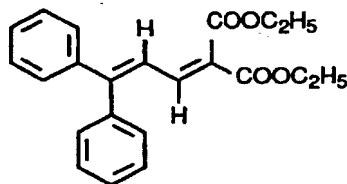
Photostabilität: 98%



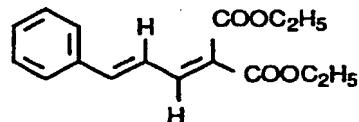
Photostabilität: 0%

[0080]

2.



Photostabilität: 98%



Photostabilität: 27%

50 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Emulsionen für kosmetische Zwecke

55 [0081] Alle öllöslichen Bestandteile werden in einem Rührkessel auf 85°C erwärmt. Wenn alle Bestandteile  
geschmolzen sind, bzw. als Flüssigphase vorliegen, wird die Wasserphase unter Homogenisieren eingearbeitet. Unter  
Rühren wird die Emulsion auf ca. 40°C abgekühlt, parfümiert, homogenisiert und dann unter ständigem Rühren auf  
25°C abgekühlt.

EP 0 916 335 A2

Zubereitungen

Beispiel 5

5 [0082]

10

| Zusammensetzung für die Lippenpflege |   |
|--------------------------------------|---|
|                                      | Massengehalt (Gew.-%)                               |
|                                      | ad 100 Eucerinum anhydricum                         |
| 15                                   | 10,00 Glycerin                                      |
|                                      | 10,00 Titanium Dioxid                               |
|                                      | 5,00 Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2                 |
|                                      | 8,00 Octyl Methoxycinnamat                          |
| 20                                   | 5,00 Zink Oxid                                      |
|                                      | 4,00 Castoröl                                       |
|                                      | 4,00 Pentaerythrityl Stearat/caprat/Caprylat Adipat |
|                                      | 3,00 Glyceryl Stearat SE                            |
| 25                                   | 2,00 Bienenwachs                                    |
|                                      | 2,00 Microkristallines Wachs                        |
|                                      | 2,00 Quaternium-18 Bentonit                         |
| 30                                   | 1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer                |

Beispiel 6

[0083]

35

40

| Zusammensetzung für die Lippenpflege |   |
|--------------------------------------|---|
|                                      | Massengehalt (Gew.-%)                               |
|                                      | ad 100 Eucerinum anhydricum                         |
| 45                                   | 10,00 Glycerin                                      |
|                                      | 10,00 Titanium Dioxid                               |
|                                      | 5,00 Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2                |
|                                      | 8,00 Octyl Methoxycinnamat                          |
| 50                                   | 5,00 Zink Oxid                                      |
|                                      | 4,00 Castoröl                                       |
|                                      | 4,00 Pentaerythrityl Stearat/caprat/Caprylat Adipat |
|                                      | 3,00 Glyceryl Stearat SE                            |
| 55                                   | 2,00 Bienenwachs                                    |
|                                      | 2,00 Microkristallines Wachs                        |
|                                      | 2,00 Quaternium-18 Bentonit                         |

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

| Zusammensetzung für die Lippenpflege |                                 |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%)                |                                 |
| 1,50                                 | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |

5

Beispiel 7

10 [0084]

15

| Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten |                                 |
|---|---------------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%)                             |                                 |
| ad 100  | Wasser                          |
| 10,00   | Octyl Methoxycinnamat           |
| 6,00  | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl    |
| 6,00  | Titanium Dioxid                 |
| 5,00  | Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2  |
| 5,00  | Mineral Öl                      |
| 5,00  | Isoamyl p-Methoxycinnamat       |
| 5,00  | Propylen Glycol                 |
| 3,00  | Jojoba Öl                       |
| 3,00  | 4-Methylbenzyliden Campher      |
| 2,00  | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
| 1,00  | Dimethicon                      |
| 0,50  | PEG-40-Hydrogenated Castor Öl   |
| 0,50  | Tocopheryl Acetat               |
| 0,50  | Phenoxyethanol                  |
| 0,20  | EDTA                            |

20

25

30

35

40

Beispiel 8

45 [0085]

50

| Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten |                                 |
|---|---------------------------------|
| Massengehalt (Gew.-%)                             |                                 |
| ad 100  | Wasser                          |
| 10,00   | Octyl Methoxycinnamat           |
| 6,00  | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl    |
| 6,00  | Titanium Dioxid                 |
| 5,00  | Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2 |

55

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

| Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten |                       |                                 |
|---|-----------------------|---------------------------------|
|   | Massengehalt (Gew.-%) |                                 |
| 5   | 5,00                  | Mineral Öl                      |
|   | 5,00                  | Isoamyl p-Methoxycinnamat       |
|   | 5,00                  | Propylen Glycol                 |
| 10  | 3,00                  | Jojoba Öl                       |
|   | 3,00                  | 4-Methylbenzyliden Campher      |
|   | 2,00                  | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
|   | 1,00                  | Dimethicon                      |
| 15  | 0,50                  | PEG-40-Hydrogenated Castor Öl   |
|   | 0,50                  | Tocopheryl Acetat               |
|   | 0,50                  | Phenoxyethanol                  |
| 20  | 0,20                  | EDTA                            |

Beispiel 9

[0086]

25

| Fettfreies Gel |                       |   |
|----------------|-----------------------|---|
|                | Massengehalt (Gew.-%) |   |
| 30             | ad 100                | Wasser                                      |
|                | 8,00                  | Octyl Methoxycinnamat                       |
|                | 7,00                  | Titanium Dioxid                             |
| 35             | 5,00                  | Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2              |
|                | 5,00                  | Glycerin                                    |
|                | 5,00                  | PEG-25 PABA                                 |
| 40             | 1,00                  | 4-Methylbenzyliden Campher                  |
|                | 0,40                  | Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer |
|                | 0,30                  | Imidazolidinyl Urea                         |
|                | 0,25                  | Hydroxyethyl Cellulose                      |
| 45             | 0,25                  | Sodium Methylparaben                        |
|                | 0,20                  | Disodium EDTA                               |
|                | 0,15                  | Fragrance                                   |
| 50             | 0,15                  | Sodium Propylparaben                        |
|                | 0,10                  | Sodium Hydroxid                             |

55

EP 0 916 335 A2

Beispiel 10

[0087]

5

| Fettfreies Gel |  |
|----------------|--|
|                | Massengehalt (Gew.-%)                            |
| 10             | ad 100 Wasser                                    |
|                | 8,00 Octyl Methoxycinnamat                       |
|                | 7,00 Titanium Dioxid                             |
| 15             | 5,00 Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2             |
|                | 5,00 Glycerin                                    |
|                | 5,00 PEG-25 PABA                                 |
| 20             | 1,00 4-Methylbenzyliden Campher                  |
|                | 0,40 Acrylate C10-C30 Alkyl Acrylat Crosspolymer |
|                | 0,30 Imidazolidinyl Urea                         |
|                | 0,25 Hydroxyethyl Cellulose                      |
| 25             | 0,25 Sodium Methylparaben                        |
|                | 0,20 Disodium EDTA                               |
|                | 0,15 Fragrance                                   |
| 30             | 0,15 Sodium Propylparaben                        |
|                | 0,10 Sodium Hydroxid                             |

Beispiel 11

35 [0088]

40

| Sonnencreme (LSF 20) |                                      |
|----------------------|--------------------------------------|
|                      | Massengehalt (Gew.-%)                |
| 40                   | ad 100 Wasser                        |
|                      | 8,00 Octyl Methoxycinnamat           |
| 45                   | 8,00 Titanium Dioxid                 |
|                      | 6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl    |
|                      | 5,00 Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2  |
| 50                   | 6,00 Mineral Öl                      |
|                      | 5,00 Zink Oxid                       |
|                      | 5,00 Isopropyl Palmitat              |
|                      | 5,00 Imidazolidinyl Urea             |
| 55                   | 3,00 Jojoba Öl                       |
|                      | 2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |

EP 0 916 335 A2

(fortgesetzt)

| Sonnencreme (LSF 20) |                       |                            |
|----------------------|-----------------------|----------------------------|
|                      | Massengehalt (Gew.-%) |                            |
| 5                    | 1,00                  | 4-Methylbenzyliden Campher |
|                      | 0,60                  | Magnesium Stearat          |
|                      | 0,50                  | Tocopheryl Acetat          |
|                      | 0,25                  | Methylparaben              |
|                      | 0,20                  | Disodium EDTA              |
|                      | 0,15                  | Propylparaben              |

15 Beispiel 12

[0089]

20

| Sonnencreme (LSF 20) |                       |                                 |
|----------------------|-----------------------|---------------------------------|
|                      | Massengehalt (Gew.-%) |                                 |
| 25                   | ad 100                | Wasser                          |
|                      | 8,00                  | Octyl Methoxycinnamat           |
|                      | 8,00                  | Titanium Dioxid                 |
|                      | 6,00                  | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl    |
|                      | 5,00                  | Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2 |
|                      | 6,00                  | Mineral Öl                      |
|                      | 5,00                  | Zink Oxid                       |
|                      | 5,00                  | Isopropyl Palmitat              |
|                      | 5,00                  | Imidazolidinyl Urea             |
|                      | 3,00                  | Jojoba Öl                       |
|                      | 2,00                  | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
|                      | 1,00                  | 4-Methylbenzyliden Campher      |
|                      | 0,60                  | Magnesium Stearat               |
|                      | 0,50                  | Tocopheryl Acetat               |
| 30                   | 0,25                  | Methylparaben                   |
|                      | 0,20                  | Disodium EDTA                   |
|                      | 0,15                  | Propylparaben                   |

40

45

50

55

EP 0 916 335 A2

Beispiel 13

[0090]

5

| Sonnенcreme wasserfest |                       |                                 |
|------------------------|-----------------------|---------------------------------|
|                        | Massengehalt (Gew.-%) |                                 |
| 10                     | ad 100                | Wasser                          |
|                        | 8,00                  | Octyl Methoxycinnamat           |
|                        | 5,00                  | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl    |
| 15                     | 5,00                  | Propylene Glycol                |
|                        | 4,00                  | Isopropyl Palmitat              |
|                        | 4,00                  | Caprylic/Capric Triglycerid     |
|                        | 5,00                  | Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2  |
| 20                     | 4,00                  | Glycerin                        |
|                        | 3,00                  | Jojoba Öl                       |
|                        | 2,00                  | 4-Methylbenzyliden Campher      |
| 25                     | 2,00                  | Titanium Dioxid                 |
|                        | 1,50                  | PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
|                        | 1,50                  | Dimethicon                      |
|                        | 0,70                  | Magnesium Sulfat                |
| 30                     | 0,50                  | Magnesium Stearat               |
|                        | 0,15                  | Fragrance                       |

35 Beispiel 14

[0091]

40

| Sonnенcreme wasserfest |                       |                                 |
|------------------------|-----------------------|---------------------------------|
|                        | Massengehalt (Gew.-%) |                                 |
| 45                     | ad 100                | Wasser                          |
|                        | 8,00                  | Octyl Methoxycinnamat           |
|                        | 5,00                  | PEG-7-Hydrogenated Castor Öl    |
|                        | 5,00                  | Propylene Glycol                |
| 50                     | 4,00                  | Isopropyl Palmitat              |
|                        | 4,00                  | Caprylic/Capric Triglycerid     |
|                        | 5,00                  | Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2 |
|                        | 4,00                  | Glycerin                        |
| 55                     | 3,00                  | Jojoba Öl                       |
|                        | 2,00                  | 4-Methylbenzyliden Campher      |

(fortgesetzt)

| Sonnencreme wasserfest |                                      |
|------------------------|--------------------------------------|
|                        | Massengehalt (Gew.-%)                |
| 5                      | 2,00 Titanium Dioxid                 |
|                        | 1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
|                        | 1,50 Dimethicon                      |
| 10                     | 0,70 Magnesium Sulfat                |
|                        | 0,50 Magnesium Stearat               |
|                        | 0,15 Fragrance                       |

15 Beispiel 15

[0092]

20

25

30

35

40

45

50

55

| Sonnenmilch (LSF 6) |                                      |
|---------------------|--------------------------------------|
|                     | Massengehalt (Gew.-%)                |
|                     | ad 100 Wasser                        |
| 25                  | 10,00 Mineral Öl                     |
|                     | 6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl    |
|                     | 5,00 Isopropyl Palmitat              |
| 30                  | 3,50 Octyl Methoxycinnamat           |
|                     | 5,00 Verbindung Nr. 1 der Tabelle 2  |
|                     | 3,00 Caprylic/Capric Triglycerid     |
|                     | 3,00 Jojoba Öl                       |
| 35                  | 2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
|                     | 0,70 Magnesium Sulfat                |
|                     | 0,60 Magnesium Stearat               |
|                     | 0,50 Tocopheryl Acetat               |
|                     | 0,30 Glycerin                        |
|                     | 0,25 Methylparaben                   |
|                     | 0,15 Propylparaben                   |
| 45                  | 0,05 Tocopherol                      |

## Beispiel 16

[0093]

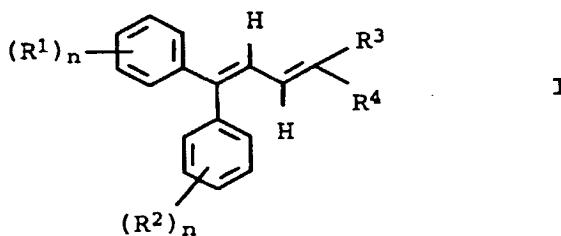
5

| Sonnenmilch (LSF 6) |                                      |
|---------------------|--------------------------------------|
|                     | Massengehalt (Gew.-%)                |
| 10                  | ad 100 Wasser                        |
|                     | 10,00 Mineral Öl                     |
|                     | 6,00 PEG-7-Hydrogenated Castor Öl    |
| 15                  | 5,00 Isopropyl Palmitat              |
|                     | 3,50 Octyl Methoxycinnamat           |
|                     | 5,00 Verbindung Nr. 20 der Tabelle 2 |
|                     | 3,00 Caprylic/Capric Triglycerid     |
| 20                  | 3,00 Jojoba Öl                       |
|                     | 2,00 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer |
|                     | 0,70 Magnesium Sulfat                |
| 25                  | 0,60 Magnesium Stearat               |
|                     | 0,50 Tocopheryl Acetat               |
|                     | 0,30 Glycerin                        |
|                     | 0,25 Methylparaben                   |
| 30                  | 0,15 Propylparaben                   |
|                     | 0,05 Tocopherol                      |

## 35 Patentansprüche

1. Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,

40



45

50 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

55

EP 0 916 335 A2

55

R<sup>3</sup> Wasserstoff, COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, O=S(-R<sup>5</sup>)=O, O=S(-OR<sup>5</sup>)=O, R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>8</sup>)=O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

5 R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, O=S(-R<sup>6</sup>)=O, O=S(-OR<sup>6</sup>)=O, R<sup>7</sup>O-P(-OR<sup>8</sup>)=O, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

10 R<sup>5</sup> bis R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3;

15 wobei die Variablen R<sup>3</sup> bis R<sup>8</sup> untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

20 2. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 als photostabile UV-A-Filter.

3. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2 als UV-Stabilisator in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen.

25 4. Verwendung von Verbindungen der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

30 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

35 R<sup>3</sup> Wasserstoff, COOR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

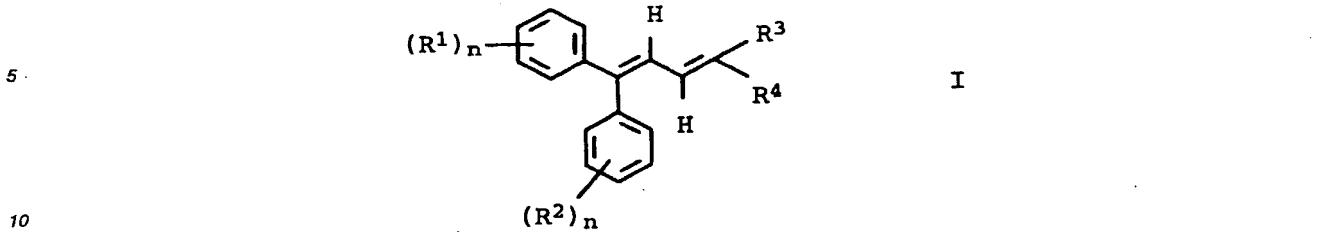
40 R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, CN, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, Thienyl, gegebenenfalls substituiert;

45 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, gegebenenfalls substituiert;

n 1 bis 3.

50 5. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschlichen Haare gegen UV-Licht im Bereich von 280 bis 400 nm, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem kosmetisch und pharmazeutisch geeigneten Träger, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen, als photostabile UV-Filter wirksame Mengen von Verbindungen der Formel I

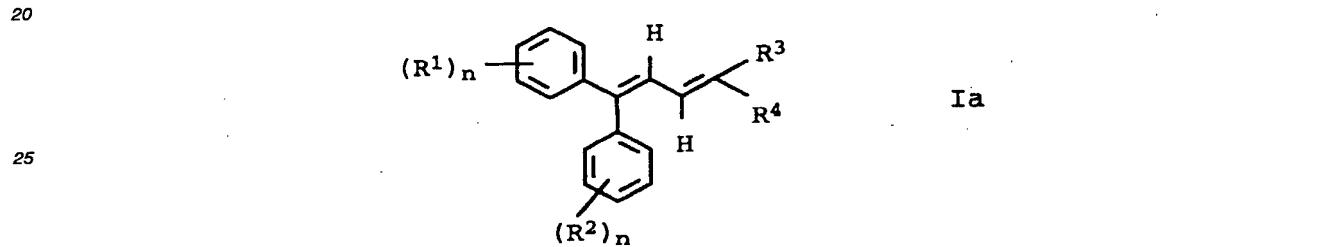
55



enthalten, in der die Variablen die Bedeutung gemäß Anspruch 1 haben.

15 6. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen gemäß Anspruch 5, enthaltend als UV-A-Filter Verbindungen der Formel I, in der die Variablen die Bedeutung gemäß Anspruch 4 haben.

7. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ia,



30 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

35 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

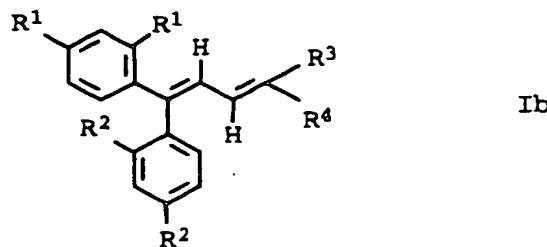
40 R<sup>3</sup> COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

45 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

50 n 1 bis 3, wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> nicht COOCH<sub>3</sub> sein dürfen, wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten.

8. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ib,



in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

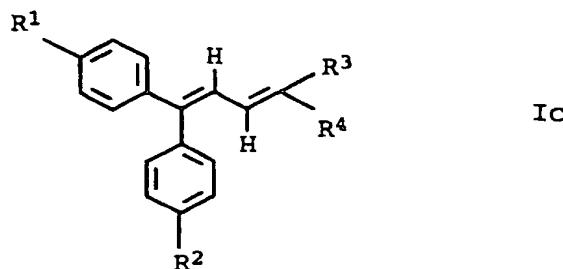
15 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl;

20 R<sup>3</sup> COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

25 R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl,  
C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;  
wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> nicht COOCH<sub>3</sub> sein dürfen, wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten.

9. 4,4-Diarylbutadiene der Formel Ic,



40 in der das Diensystem in der Z,Z; Z,E; E,Z oder E,E Konfiguration oder einer Mischung davon vorliegt und in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

45 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxy carbonyl;

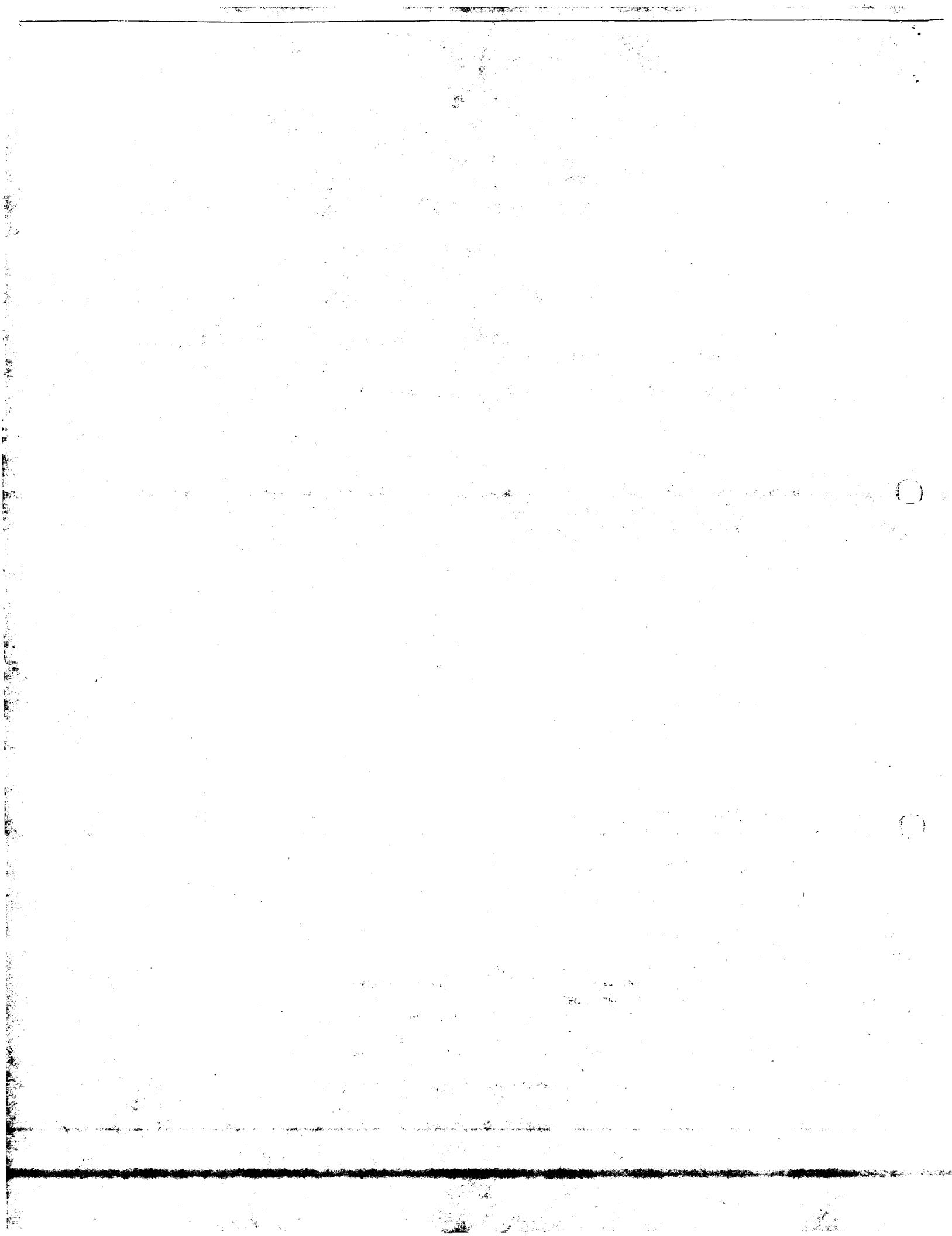
R<sup>3</sup> COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>;

50 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl,  
C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Bicycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;  
wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> nicht COOCH<sub>3</sub> sein dürfen, wenn R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff bedeuten.

55 10. Verbindungen der Formel I zur Verwendung als Arzneimittel.

11. Pharmazeutische Zubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wirksame Menge mindestens einer der Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 916 335 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
14.01.2004 Patentblatt 2004/03

(51) Int Cl.7: A61K 7/42, C07C 309/58,  
C07C 309/59, C07C 309/44,  
C07C 233/40, C07C 69/738,  
C07C 69/618, A61K 31/16,  
A61K 31/21, A61K 31/275

(43) Veröffentlichungstag A2:  
19.05.1999 Patentblatt 1999/20

(21) Anmeldenummer: 98114967.7

(22) Anmeldetag: 10.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 13.08.1997 DE 19735093  
22.10.1997 DE 19746654  
15.12.1997 DE 19755649

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

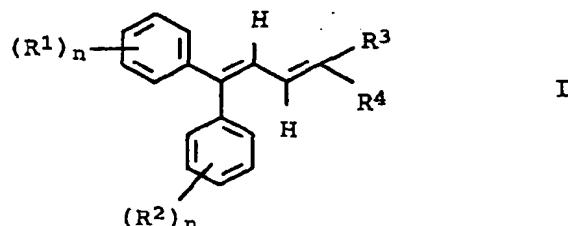
(72) Erfinder:

• Habeck, Thorsten, Dr.  
67149 Meckenheim (DE)

• Haremza, Sylke, Dr.  
69151 Neckargemünd (DE)  
• Schehlmann, Volker, Dr.  
67354 Römerberg (DE)  
• Westenfelder, Horst  
67435 Neustadt (DE)  
• Wünsch, Thomas, Dr.  
67346 Speyer (DE)  
• Drögemüller, Michael, Dr.  
68167 Mannheim (DE)  
• Bomm, Volker, Dr.  
66539 Neunkirchen (DE)

(54) Photostabile UV-Filter enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen

(57) Verwendung von 4,4-Diarylbutadienen der Formel I,



in der die Variablen die in der Beschreibung erläuterte Bedeutung haben, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

EP 0 916 335 A3



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 11 4967

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |   |  |  |
|--|---|--|--|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betreff Anspruch   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)  |
| D, Y   | US 4 950 467 A (CHARALAMBOS J. PHALANGAS)<br>21. August 1990 (1990-08-21)<br>* das ganze Dokument *<br>---  | 1-6,10,<br>11  | A61K7/42<br>C07C309/58<br>C07C309/59<br>C07C309/44<br>C07C233/40<br>C07C69/738<br>C07C69/618<br>A61K31/16<br>A61K31/21<br>A61K31/275 |
| D, Y   | WO 91 11989 A (L'ORÉAL)<br>22. August 1991 (1991-08-22)<br>* das ganze Dokument *<br>---  | 1-6,10,<br>11  |  |
| X  | KATO T. ET AL.: "Studies on ketene and its derivatives. LXXIV. Carroll reaction of 1,1-diphenyl-2-propynyl acetoacetate" CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN., Bd. 23, Nr. 10, Oktober 1975 (1975-10), Seiten 2263-2267, XP002261504<br>PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN. TOKYO., JP<br>ISSN: 0009-2363<br>* das ganze Dokument *<br>---  | 7-9  |  |
| X  | MARTELLI J. ET AL.: "Réactions avec le diazométhane d'esters cinnamylidène maloniques ou cyanacétiques et des malononitriles correspondants; thermolyse des pyrazolines obtenues" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE. PART.2, Nr. 11-12, - 1977 Seiten 1182-1186, XP002261505<br>SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE. PARIS., FR<br>ISSN: 0037-8968<br>* das ganze Dokument *<br>--- | 7-9  | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)<br>A61K<br>C07C   |
|  |   |  | -/--   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt  |   |  |  |
| Recherchenort<br><b>DEN HAAG</b>   | Abschlußdatum der Recherche<br><b>17. November 2003</b>   | Prüfer<br><b>Beslier, L</b>  |  |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  |   | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |  |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtbchriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |   |  |  |



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 11 4967

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |                  |   |
|---|---|------------------|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betritt Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)     |
| X   | <p>KATO T. ET AL.: "Reaction of diazomethane with 2-acetyl-5,5-diphenyl-2,4-pentadienoic acid and related compounds"<br/>CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL BULLETIN.,<br/>Bd. 24, Nr. 12, - Dezember 1976 (1976-12)<br/>Seiten 3034-3038, XP002261506<br/>PHARMACEUTICAL SOCIETY OF JAPAN. TOKYO.,<br/>JP<br/>ISSN: 0009-2363<br/>* das ganze Dokument *</p> <p>-----</p> | 7-9              | <p>RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)</p> |
| <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>  |   |                  |   |
| Recherchenort   | Abschlußdatum der Recherche   |                  | Prüfer                                      |
| DEN HAAG  | 17. November 2003   |                  | Beslier, L                                  |
| <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : nichttechnische Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br/>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |   |                  |   |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 4967

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

17-11-2003

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung |  | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  |  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|---|-------------------------------|--|--|--|--|
| US 4950467   | A | 21-08-1990                    | KEINE  |  |  |  |
| WO 9111989   | A | 22-08-1991                    | FR<br>AT<br>AU<br>AU<br>CA<br>DE<br>DE<br>DK<br>EP<br>ES<br>WO<br>JP<br>JP<br>PT<br>US<br>US<br>ZA | 2658075 A1<br>96654 T<br>652742 B2<br>7310591 A<br>2076003 A1<br>69100593 D1<br>69100593 T2<br>514491 T3<br>0514491 A1<br>2060370 T3<br>9111989 A1<br>2975682 B2<br>5504572 T<br>96709 A ,B<br>5587150 A<br>5576354 A<br>9101104 A |  | 16-08-1991<br>15-11-1993<br>08-09-1994<br>03-09-1991<br>15-08-1991<br>09-12-1993<br>31-03-1994<br>29-11-1993<br>25-11-1992<br>16-11-1994<br>22-08-1991<br>10-11-1999<br>15-07-1993<br>31-10-1991<br>24-12-1996<br>19-11-1996<br>27-11-1991 |

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**